

**Druckabhängigkeit der Invar-typischen
Instabilitäten von
Fe₃C- (Zementit) Partikeln**

Vom Fachbereich Physik
der Universität Duisburg-Essen
(Standort Duisburg)

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte Dissertation von

Eyüp Duman

aus Ankara

Referent : Prof. em. Dr. rer. nat. Eberhard F. Wassermann
Korreferent : Prof. Dr. rer. nat. Michael Horn-von Hoegen
Tag der mündlichen Prüfung : 13.06.2006

„Wichtig ist, dass man nicht aufhört zu fragen.“

Albert Einstein

„To my wife and my parents“

Kurzzusammenfassung

Fe_3C ist eine intermetallische Verbindung, die fast die gleiche Temperaturabhängigkeit der Ausdehnungskoeffizient wie der von $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ Invar-Legierungen hat, wobei unterhalb einem kritischen Volumen ein HM-LM-Übergang auftreten soll. Diese starke Änderung des magnetischen Moments in Abhängigkeit vom Volumen wird als Moment-Volumen-Instabilität (MVI) bezeichnet. Die Frage nach der Existenz von einer MVI in Fe_3C und damit verknüpfte Gitter und magnetische Eigenschaften von Fe_3C steht im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit.

Mit Hilfe von energiedispersiven Röntgenbeugung unter hohem Druck wurde die druckabhängigkeit der Gitterkonstanten der Fe_3C -Partikeln unterhalb und oberhalb seiner Curie-Temperatur (bei Zimmertemperatur bzw. $T = 550$ K) untersucht, um eine mögliche für Invar-Legierungen typische *weichwerden* des Gitters zu untersuchen. Durch Anpassung der Birch-Murnaghan-Zustandsgleichung an die experimentellen Ergebnisse haben wir das Kompressionsmodul der Fe_3C -Partikeln für beide Temperaturen berechnet. Es wurden gefunden, dass der isothermische Kompressionsmodul bei 300 K ungefähr 14 % kleiner als bei 550 K ist. Dieser Unterschied ist vergleichbar mit dem in einem ähnlichen Temperaturbereich experimentell gefundenen Unterschied des Kompressionsmoduls in der $\text{Fe}_{66}\text{Ni}_{34}$ -Invar-Legierung.

Ob eine Invar typische magnetische Instabilität in Fe_3C tatsächlich vorhanden ist, haben wir die magnetische Instabilität von Fe_3C -Partikel mit der XMCD-Methode unter hohem Druck bis zu 20 GPa untersucht. Das XMCD-Signal nimmt mit zunehmendem Druck bis zu 8 GPa leicht ab. Im MVI-Modell bedeutet das, dass das System im HM-Zustand bis zu einem kritischen Druck von ~ 8 GPa verbleibt. Im Bereich um 10 GPa wird eine abrupte Abnahme des Signals beobachtet. Ab 15 GPa bleibt das XMCD-Signal dann relativ wieder nahezu konstant. Das entspricht für den LM-Zustand. Wir haben also einen deutlichen HM-LM-Übergang ohne hysteretisches Verhalten für die integrierte Fläche unter den Spektren für zu- und abnehmenden Druck beobachtet.

Dieser magnetischen Übergang als HM-LM-Übergang zu quantifizieren, haben wir die AC-Suszeptibilität der Fe_3C -Partikel unter Druck gemessen, um die Druckabhängigkeit der Curie-Temperatur von Fe_3C -Partikel zu bestimmen. Aus diesen Messungen haben wir eine Änderung von T_C mit dem Druck $\frac{dT_C}{dp} = -11$ K/GPa bestimmt. Wir können daher eindeutig sagen, dass der in den druckabhängigen XCMD-Untersuchungen bei 10 GPa beobachtete Übergang als HM-LM-Übergang quantifiziert werden kann. Somit kann die Frage, ob Fe_3C eine Invar Legierung ist und MVI aufweist, eindeutig mit ja beantwortet werden.

Abstract

Fe_3C is an intermetallic compound, which has almost the same temperature dependence of the thermal expansion coefficient of the $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ Invar alloy, whereby a high-moment (HM) to low-moment (LM) transition should occur when the atomic volume is reduced below a critical value. A magnetovolume instability is a rapid change of the magnetic moment with respect to a small change in the atomic volume. This work is on the search of magnetovolume instability in Fe_3C and lattice and magnetic properties of Fe_3C associated with magnetovolume instability.

We have studied the equation of state of Fe_3C particles ($d_B = 41.2 \mp 10.3\text{nm}$) below and above the Curie temperature (room temperature and 550 K respectively) by energy-dispersive X-Ray scattering under high pressure up to 20 GPa to search for a softening associated with magnetovolume instability characteristic of Invar-type material. The isothermal bulk modulus of Fe_3C particles at room temperature was found to be about 14 % smaller than that of the value at 550 K. This difference is comparable with the relative difference in the bulk modulus of $\text{Fe}_{66}\text{Ni}_{34}$ Invar in a similar temperature range around the Curie temperature.

It is necessary to complement the equation of state studies by pressure studies sensitive to the magnetic response in order to confirm the presence of magneto-volume instabilities in Fe_3C particles. We, therefore, examined the pressure dependence of the Fe K-edge x-ray magnetic circular dichroism in Fe_3C particles at ambient temperature and pressures up to 20 GPa. The intensity initially shows no appreciable variation with pressure up to 8 GPa. This points out that Fe_3C remain in the HM state up to 8 GPa. The intensity begins to decrease rapidly around 10 GPa and remains constant above 15 GPa as the LM state is reached. This corresponds to LM-state at this pressure. A clear transition from a high-moment to a low-moment state is observed without any hysteresis in the increasing and decreasing pressure data.

In order to show that this effect is not due to the Curie temperature falling below room temperature, we have measured the pressure dependence of AC-susceptibility of Fe_3C particles and determined the pressure dependence of the Curie temperature of Fe_3C particles. We found that T_C decreases with the rate of $\frac{dT_C}{dp} = -11$ K/GPa with increasing pressure indicating that the transition observed in pressure dependence of XMCD at about 10 GPa corresponds to the HM-LM-transition. Therefore we conclude that, Fe_3C exhibits magnetovolume instabilities.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Einführung ins Invar-Problem	7
2.1 Eigenschaften der Invar- und Anti-Invar-Legierungen	7
2.2 Theoretische Modelle zum Beschreiben des Invar-Effektes	12
2.2.1 Das 2γ -Modell nach Weiss	13
2.2.2 Moment-Volumen-Instabilitäten	16
2.2.3 Mikroskopische Deutung des Invar-Effektes	26
2.2.4 Zusammenfassung	30
3. Grundlagen des magnetischen Zirkular-Röntgendiffraktionismus	31
3.1 Röntgenabsorption und Berechnung des Röntgenabsorptionsquerschnitts	31
3.2 XMCD an der K-Kante der Übergangsmetalle	33
3.3 XMCD an der L-Kante der Übergangsmetalle	34
3.3.1 Zwei-Stufen-Modell zur Erklärung des XMCD-Effekts	34
3.3.2 Summenregeln	37
4. Einlagerungs-(Interstitielle) Verbindungen	43
4.1 Physikalische Eigenschaften von Fe_3C	44
4.1.1 Kristallstruktur	44
4.1.2 Magnetische Eigenschaften	46
4.1.3 Thermische Ausdehnung	47
5. Experimentelles	49
5.1 Herstellung der Fe_3C -Partikel	49
5.2 Röntgendiffraktometrie	51
5.3 Elektronenmikroskopie	51
5.4 Magnetisierungsmessungen	51
5.5 Hochdrucktechnik	51
5.5.1 Druckbestimmung	53
5.6 Energiedispersive Röntgenbeugung in LURE	54
5.7 Magnetischen Zirkular-Röntgendiffraktionismus-Messungen in der ESRF . . .	55
5.8 AC-Suszeptibilität unter Druck	57
6. Darstellung und Diskussion der Messergebnisse	59
6.1 Röntgendiffraktometrie	59
6.2 TEM- und HRTEM-Untersuchungen	61

6.3	Magnetisierungsmessungen	63
6.4	Energiedispersive Röntgenbeugung unter hohem Druck	67
6.5	Magnetischer Röntgen-Zirkular-Dichroismus unter hohem Druck	74
7.	Zusammenfassung	84
A	Anhang	87
A1	Zustandsgleichung unter hohen Drücken	87
	Literaturverzeichnis	94

1. Einleitung

In Eisen interstitiell gelöste Atome, wie z.B. Wasserstoff, Stickstoff oder Kohlenstoff, haben großen Einfluss auf die Materialeigenschaften von Stählen [1]. Die technisch wichtigste Legierungskomponente ist der Kohlenstoff. Schon kleine Änderungen des Kohlenstoffgehaltes bewirken weitreichende Änderungen der physikalischen Eigenschaften von Stählen. Abbildung 1.1a zeigt das metastabile Phasendiagramm von Eisen-Kohlenstoff. Wir beschränken uns hier nur auf den Konzentrationsbereich von 0-7,5 Gew.-% (0-28,1 At.-%) C. Im System Fe-C liegt Kohlenstoff sowohl in elementarer Form (Graphit) als auch als intermetallische Phase Fe_3C (Zementit) vor. Zementit ist eine metastabile Verbindung, die bei einer Temperatur von $T \approx 800$ K in Fe und C zerfällt.

Die Löslichkeit von Kohlenstoff in Eisen hängt nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Kristallstruktur des Wirtsmetalls ab. So ist die Löslichkeit des Kohlenstoffs im (bcc) α -Eisen (Ferrit) sehr gering ($\sim 0,1$ Gew.-% C), im (fcc) γ -Fe (Austenit) hingegen beträchtlich maximal $\sim 2,1$ Gew.-% C. Die Kohlenstoff-Atome werden in beiden Fällen interstitiell in Oktaederlücken eingebaut. Die dabei aufzubringende Verzerrungsenergie ist im α -Eisen jedoch größer als in der γ -Phase, was die kleinere Löslichkeit von C in α -Eisen bedingt. Fe_3C liegt in den Stählen immer als Ausscheidung vor. Für untereutektoidische Stähle (bis 0,76 Gew.-% C) bildet sich ein Gefüge bestehend aus Ferrit- und Perlit-Körnern. Perlit ist die Bezeichnung für das Gefüge von Zementit-Lamellen innerhalb einer Ferrit-Matrix. Abbildung 1.1b zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Abbildung eines Perlit-Gefüges bei 0,76 Gew.-% C (eutektoidischer Punkt) [2]. In übereutektoidischen Stählen bis zur Sättigungsgrenze des γ -Fe (2,14 Gew.-% C) wird Zementit zusätzlich in Korngrenzen ausgeschieden. Noch höhere Kohlenstoffkonzentrationen oberhalb der Sättigungsgrenze des γ -Fe führt zu Graphit-Ausscheidungen. Bei der Stahlherstellung stellt man die Festigkeit und Zähigkeit durch Variation des Fe_3C -Gehalts über Wärmebehandlung ein.

Neben diesen wichtigen Eigenschaften, die bei der Stahlherstellung von besonderer Bedeutung sind, ist Zementit auch für die Grundlagenforschung von großem Interesse. Unterhalb der Curie Temperatur T_C zeigt Fe_3C in einem weiten Temperaturbereich (5-400 K) eine nahezu verschwindende thermische Ausdehnung. Das temperaturinvariante Verhalten des Ausdehnungskoeffizienten wird als Invar-Effekt bezeichnet und wurde erstmals im Jahre 1896 durch Ch. E. Guillaume an einer $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ -Legierung entdeckt [3]. In Abbildung 1.2 sind die experimentell bestimmten Temperaturabhängig-

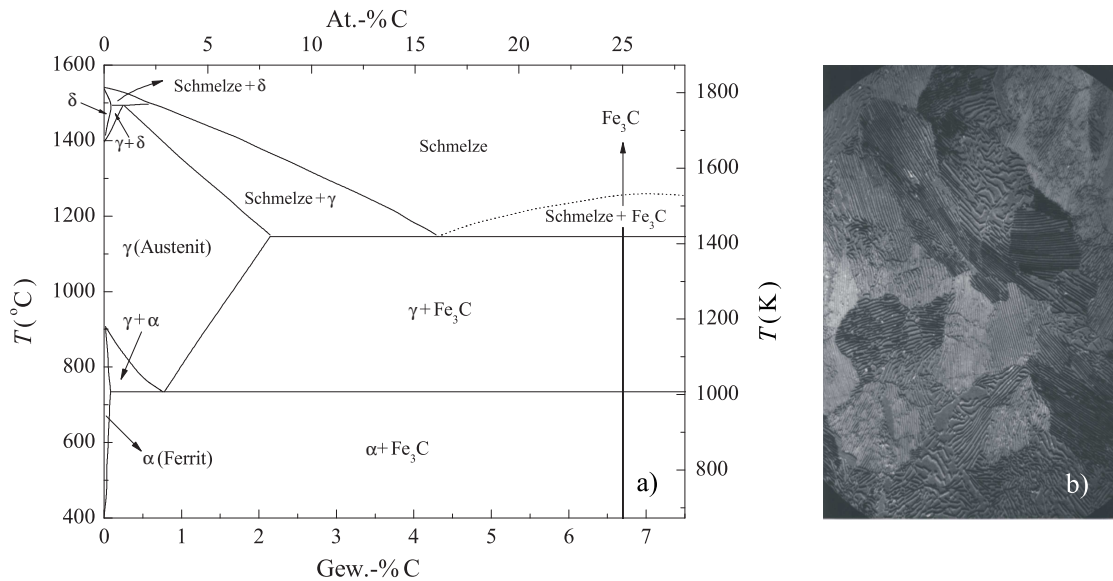


Abb. 1.1: a) Das metastabile Phasendiagramm des Systems Eisen-Kohlenstoff. b) Eine rasterelektronenmikroskopische Gefügeabbildung eines Perlit-Gefüges [2].

keiten der Ausdehnungskoeffizienten $\alpha(T)$ für Fe₆₅Ni₃₅ (offene Messpunkte), polykristallines Fe₃C+2%Cr (geschlossene Messpunkte) [4] und Pulver-Fe₃C (durchgezogene Linie) [5] dargestellt. Hier wird 2%Cr für die Stabilisierung des pulverförmigen Fe₃C in einer gepressten Pelletform benutzt. Die gestrichelte Kurve in dem Diagramm stellt den Ausdehnungskoeffizienten des Gitters nach Grüneisen dar. Im Vergleich zu dieser Referenzkurve ist deutlich zu erkennen, dass $\alpha(T)$ von Fe₆₅Ni₃₅-Invar und Fe₃C(+2%Cr) für $T < T_C$ nahezu konstant sind. Erst ab $T \approx T_C$ steigen die Ausdehnungskoeffizienten mit zunehmender Temperatur und nähern sich im paramagnetischen Zustand asymptotisch dem 'normalen' Gitter-Verhalten. Offenbar ist der Invar-Effekt eng mit den ferromagnetischen Eigenschaften verknüpft.

Es wurden eine Reihe von theoretischen Modellen und Methoden entwickelt, um den Invar-Effekt zu beschreiben (siehe Kapitel 2). Durch die Entwicklung neuester Bandstrukturrechnungen, wie z.B. der so genannten Fixed Spin Moment (FSM) Methode [6], konnte ein wesentlicher Fortschritt zum Verständnis des Invar-Effektes erzielt werden. Im Rahmen dieser Rechnungen war es erstmals möglich, die Grundzustandseigenschaften zu beschreiben. Durch diese Ergebnisse konnte auch bei endlichen Temperaturen das Verhalten von Invar-Legierungen eine qualitative Erklärung finden. In Abbildung 1.3 ist die aus Bandstrukturrechnungen ermittelte Gesamtenergie bzw. das magnetische

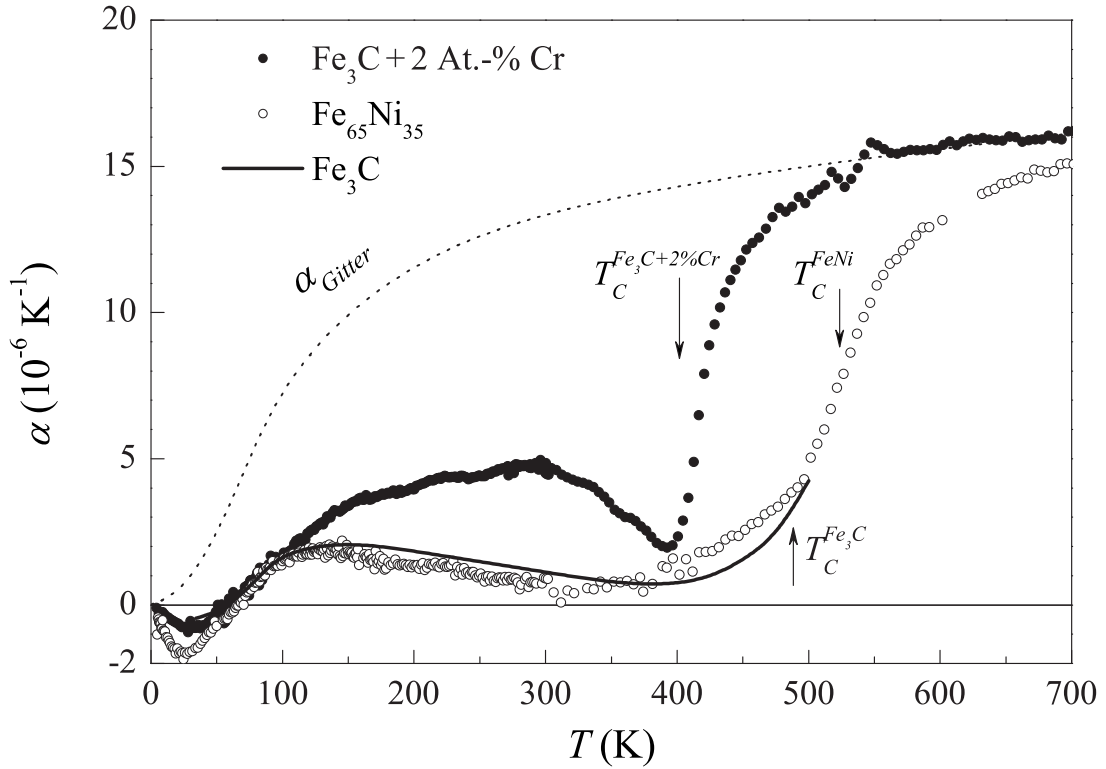


Abb. 1.2: Temperaturabhängigkeit des thermischen Ausdehnungskoeffizienten α für $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ - und Fe_3C -Legierungen [4,5]. Die geschlossenen Messpunkte stellen die Messergebnisse der Polykristalle $\text{Fe}_3\text{C}+2\%\text{Cr}$ dar [4], während die durchgezogene Linie den aus Neutronenstreuungs-experimente erhaltenen Ausdehnungskoeffizient der Pulver- Fe_3C -Probe zeigt [5]. Die senkrechten Pfeile geben die Curie-Temperatur beider Proben. Die gestrichelte Kurve zeigt das Ausdehnungsverhalten eines nichtmagnetischen Metalls nach Grüneisen.

Moment für Invar-Verhalten in Abhängigkeit des Volumens der Einheitszelle schematisch dargestellt. Für Invar-Legierungen liegt der FM-Grundzustand in einem Energieminimum bei V_0 , das ein großes magnetisches Moment ($\sim 2\mu_B$) aufweist. Dieser Zustand wird daher auch High-Moment-(HM)-Zustand genannt. Daneben findet man bei einem kleineren Volumen ein weiteres Energieminimum. Dieses weist ein kleineres magnetisches Moment ($\sim 0\mu_B$) auf und wird daher auch als Low-Moment-(LM)-Zustand bezeichnet. Beim kritischen Volumen V_C , wo die HM- und LM-Äste sich kreuzen, ist das magnetische Moment instabil. Das Auftreten des LM-Zustands verursacht eine 'negative' Anharmonizität in $E(V)$. Die Energiedifferenz ΔE zwischen beiden Minima liegt in der Größenordnung der thermischer Anregungsenergie $k_B T$. Im sog. HM-LM-Modell von Weiss [53] wird daher vermutet, dass der LM-Zustand mit zunehmender Temperatur auf Kosten der Besetzung des HM-Zustands besetzt wird. Diese Besetzungsänderung

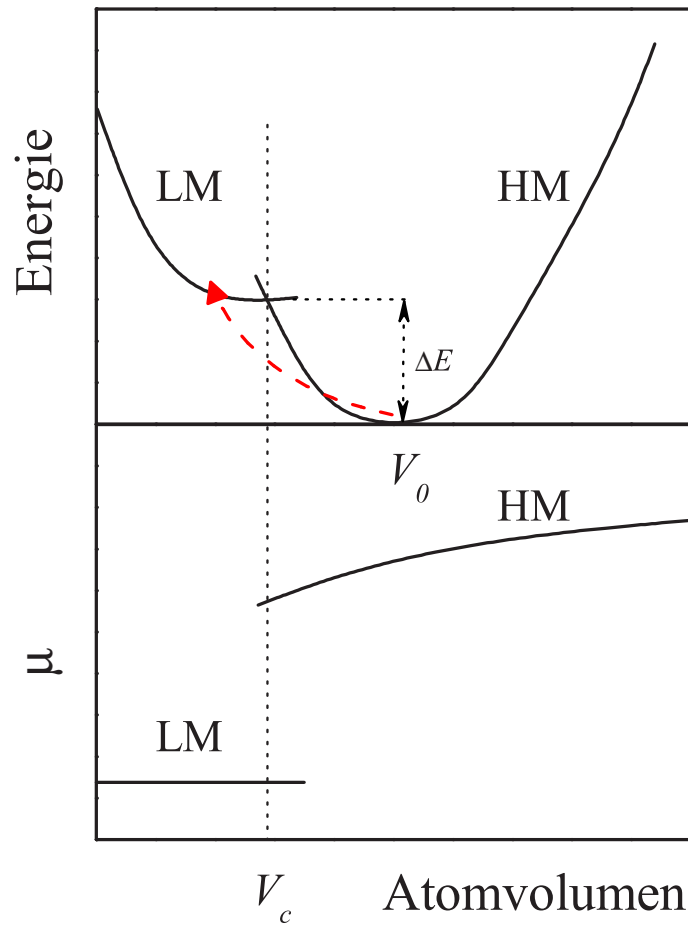


Abb. 1.3: Schematische Darstellung der Gesamtenergie und des magnetischen Moments als Funktion des Volumens der Einheitszelle für eine Invar-Legierung. Der Pfeil gibt hier die Besetzung von LM-zustand mit steigender Temperatur an.

mit steigender Temperatur wird mit dem Pfeil in dem Diagramm dargestellt. Aufgrund der zunehmenden Population des LM-Zustandes mit kleinem Volumen wird die normale thermische Ausdehnung kompensiert und $\alpha(T)$ bleibt konstant. Des Weiteren wird das mittlere magnetische Moment bei der Umverteilung der Elektronen auf die beiden Zustände reduziert. Diese starke Änderung des magnetischen Moments in Abhängigkeit vom Volumen wird als Moment-Volumen-Instabilität (MVI) bezeichnet.

Experimentelle Ergebnisse für verschiedene Invar-Legierungen haben gezeigt, dass die Invar-Legierungen mit der Zahl der Valenzelektronen in den Legierungen (Zahl der s+d Elektronen) systematisch klassifiziert werden können [7–9]. Die Legierungen, die Valenzelektronenkonzentrationen zwischen $8.4 < e/a < 9$ Elektronen pro Atom haben, zeigen eine mit dem Invar-Effekt verbundene MVI. Den größten Magnetovolumen-

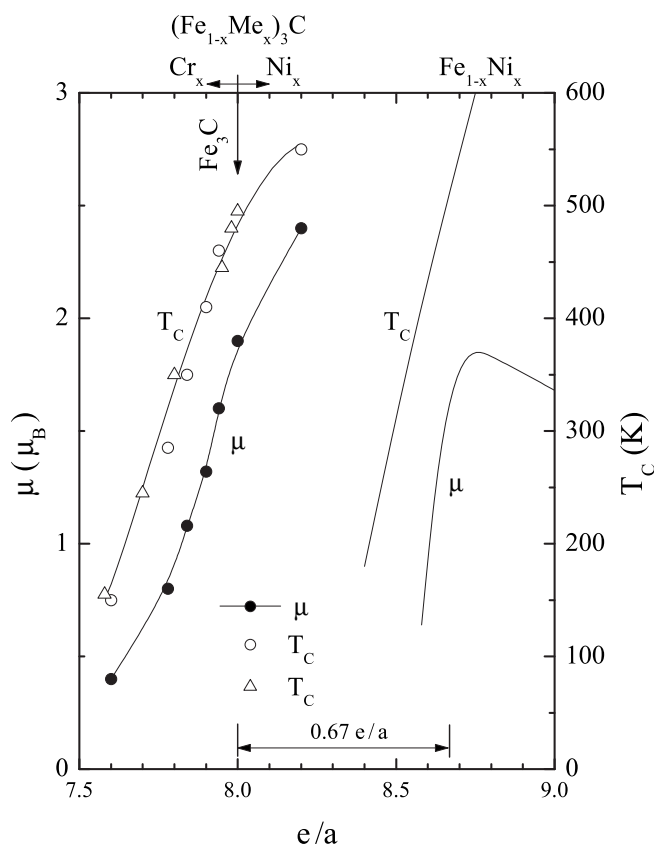


Abb. 1.4: Die Curie-Temperaturen und das magnetische Moment von $(Fe_{1-x}T_x)_3C$ ($T = Ni, Mn$ und Cr) und Fe-Ni-Legierungen in Abhängigkeit von (e/a) . Die Abbildung wurde [1] entnommen.

effekt beobachtet man für $Fe_{65}Ni_{35}$ -Legierung, das eine Valenzelektronenkonzentration von $e/a = 8.7$ hat. Werden nur die s- und d-Elektronen des Eisens berücksichtigt und die Valenzelektronenkonzentration auf die Anzahl der Metallatome bezogen, so ergibt sich ein e/a für Fe_3C von 8.0. Die theoretischen Untersuchungen für die interstitiellen Eisen-Legierungen wie Fe_3C [10–12], Fe_4N [13] haben jedoch gezeigt, dass die p-Elektronen der interstitiellen Atome mit dem 3d-Band des Eisens hybridisieren. Des Weiteren erinnert das magnetische Moment für $(Fe_{1-x}T_x)_3C$ -Legierungen ($T = Ni, Mn$ und Cr) in Abhängigkeit von Valenzelektronkonzentrationen (e/a) auch an Invarverhalten. Abbildung 1.4 zeigt die Curie-Temperaturen und das magnetische Moment von $(Fe_{1-x}T_x)_3C$ ($T = Ni, Mn$ und Cr) und Fe-Ni-Legierungen in Abhängigkeit von Valenzelektronkonzentrationen (e/a). Mit steigendem Mn- oder Cr-Gehalt sinken die Curie-Temperatur und das magnetische Moment von $(Fe_{1-x}T_x)_3C$ -Legierungen sehr stark, während für $T = Ni$ eine Erhöhung beobachtet wird [1,14,15]. Unter der Annahme, dass die

interstitiell eingelagerten Kohlenstoffatome ihre p-Elektronen vollständig an das 3d-Band des Eisens abgeben, ergibt sich für Fe_3C eine Elektronenkonzentration pro Metallatom von 8.67 [4]. Auf diese Weise wird die Konzentrationsachse für $(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)_3\text{C}$ -Legierungen um 0.67 (e/a) verschoben und die Kurven für $(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)_3\text{C}$ - und Fe-Ni-Legierungen liegen nahe bei aneinander. Nach der obigen Klassifizierung der Invar-Legierungen bezüglich e/a ist also zu erwarten, dass auch Fe_3C eine Moment-Volumen-Instabilität (MVI) aufweist.

Das Verhalten der Temperaturabhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten für Fe_3C wie in Abb. 1.2 gezeigt oder der starke Abfall des magnetischen Moments mit Valenzelektronenkonzentration $(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)_3\text{C}$ wie in Abb. 1.4 zu sehen sind aber noch nicht aussagekräftig genug, um zu entscheiden, ob es sich in der Tat um eine Moment-Volumen-Instabilität handelt. Die Existenz von MVI in Fe_3C und damit verknüpfte besondere Gitter und magnetische Eigenschaften von Fe_3C zu beobachten und zu verstehen sind daher das Ziel dieser Arbeit. Dazu haben wir Fe_3C mit energiedispersiver Röntgenbeugung und mit Röntgenzirkulardichroismus unter Druck bis zu 20 GPa untersucht.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt: Im zweiten Kapitel wird der Invar-Effekt ausführlich dargestellt. Hier werden die neusten theoretischen Modelle zum Verständnis des Invar-Effektes zusammen mit den experimentellen Ergebnissen für die bekannten Invar-Legierungen diskutiert. Kapitel 3 befasst sich mit den physikalischen Betrachtungen der in dieser Arbeit benutzten Messtechniken. In Kapitel 4 werden die Eigenschaften von interstitiellen Einlagerungslegierungen, insbesondere die strukturellen und magnetischen Eigenschaften von Fe_3C zusammengefasst. Die Herstellungsmethode der Fe_3C Partikel sowie der experimentelle Aufbau der Synchrotron-Messplätze werden in Kapitel 5 erläutert. In Kapitel 6 werden die Ergebnisse dargestellt, diskutiert und mit den Ergebnissen anderer Invar-Legierungen verglichen.

2. Einführung ins Invar-Problem

2.1 Eigenschaften der Invar- und Anti-Invar-Legierungen

Die thermische Ausdehnung fester Körper gehört zu den ältesten und wichtigsten Forschungsschwerpunkten der Physik. Sie ist von großer Relevanz bei der Konstruktion und Entwicklung von Bauwerken und Elementen, die extremen Temperaturgradienten ausgesetzt sind [16]. Der physikalische Ursprung der thermischen Ausdehnung ist die Asymmetrie des Gitterpotentials, welches die Bindungsverhältnisse der Atome im festen Zustand beschreibt. Die Ursache des asymmetrischen Gitterpotentials sind anharmonische Beiträge, wodurch sich mit zunehmender Temperatur der mittlere Abstand der Atome im zeitlichen Mittel vergrößert. Der Festkörper dehnt sich aus. Unter Berücksichtigung von Anharmonizitäten beschrieb Grüneisen die *relative* Volumenausdehnung ($\Delta V/V$) mit Hilfe des linearen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha(T)$ als Funktion der Temperatur [1]. Es zeigte sich, dass für kubische Systeme α proportional zur spezifischen Wärmekapazität c ist. Die Proportionalitätskonstante ist der temperatur- und frequenzabhängige Grüneisen-Parameter γ .

Im Jahre 1896 entdeckte der Schweizer Physiker und Metrologe Ch. E. Guillaume, dass die kubisch-flächenzentrierte (kfz) $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ -Legierung einen nahezu temperaturunabhängigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten unterhalb ihrer Curie-Temperatur T_C aufweist [3]. Bei Raumtemperatur ermittelte er einen Wert für α von $1.2 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ [3]. Dieser Wert war deutlich kleiner als der für eine $\text{Pt}_{90}\text{Ir}_{10}$ -Legierung, die bis dahin als Basislegierung für die Herstellung von Prototypmetern benutzt wurde. Aufgrund der temperaturinvarianten Eigenschaften nannte Guillaume diese neue Art von Legierung Invar-Legierung. Für seine Entdeckung wurde ihm im Jahre 1920 der Nobelpreis für Physik verliehen.

Die Legierungen, die den Invar-Effekt aufweisen, sind nicht nur auf das binäre System Fe-Ni beschränkt. Seit der Entdeckung des Effektes wurden viele weitere Systeme gefunden. Dabei handelt es sich zumeist um ferromagnetische (FM) und antiferromagnetische (AF) Fe-Basis-Legierungen mit verschiedenen 3d-Übergangsmetallen wie z.B. Fe-Pt, Fe-Pd, Fe-Ni-Cr oder Fe-Mn. Der Invar-Effekt ist dabei unabhängig von der Kristallstruktur. Er tritt sowohl in fcc-, bcc-, hcp-Systemen als auch in amorphen Legierungen, Laves-Phasen oder auch starken Permanentmagneten wie z.B. $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ auf [17,18].

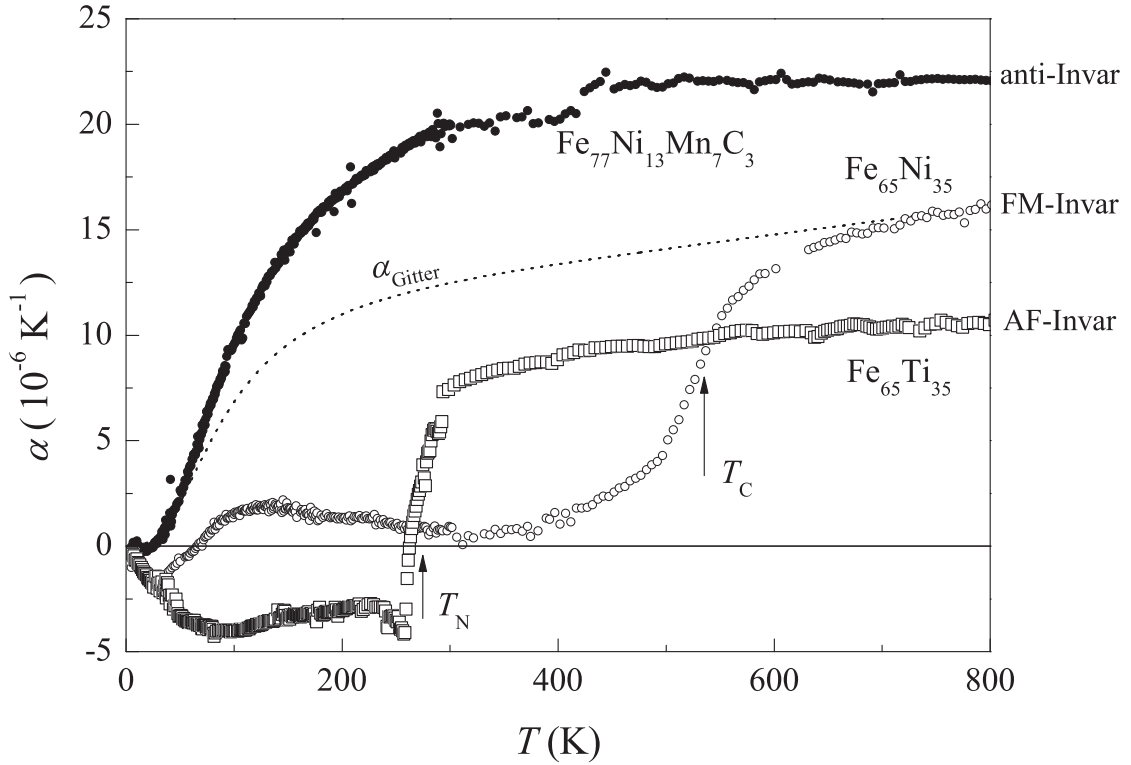


Abb. 2.1: Temperaturabhängigkeit des thermischen Ausdehnungskoeffizienten α von $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ (FM-Invar) und $\text{Fe}_{65}\text{Ti}_{35}$ (AF-Invar) [22,23] und $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_{13}\text{Mn}_7\text{C}_3$ (anti-Invar) [8]. Die senkrechten Pfeile symbolisieren die magnetischen Umwandlungstemperatur. Die gestrichelte Kurve zeigt das normale Grüneisenverhalten eines nicht-magnetischen Metalles.

Im Gegensatz zu Invar-Legierungen findet man auch Systeme, die einen anomal erhöhten thermischen Ausdehnungskoeffizienten aufweisen [7,8,19–23]. Man bezeichnet sie als anti-Invar-Legierungen. Abbildung 2.1 zeigt $\alpha(T)$ für die anti-Invar-Legierung $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_{13}\text{Mn}_7\text{C}_3$ (schwarze Messpunkte) [8]. Zum Vergleich wird auch die Temperaturabhängigkeit von α für $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ [1] (offene Kreise) in dieser Abbildung dargestellt. Die gestrichelte Kurve stellt die Grüneisen-Kurve dar. Im Unterschied zur FM-Invar-Legierung tritt der anti-Invar-Effekt im paramagnetischen Bereich der Legierungen.

Invar-Verhalten kann auch für das antiferromagnetisches (AF) System auftreten. In Abbildung 2.1 wird die Temperaturabhängigkeit von $\alpha(T)$ für $\text{Fe}_{65}\text{Ti}_{35}$ als Beispiel dargestellt. Wie in FM-Invar-Legierung verschwindet der AF-Invar-Effekt auch oberhalb der magnetische Ordnungstemperatur T_N [22,23]. Invar- und anti-Invar-verhalten können auch innerhalb desselben Systems beobachtet werden, wie beispielsweise in $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$. Dieses System zeigt unterhalb der Néeltemperatur T_N ein AF-Invar-verhalten und oberhalb dieser Temperatur den anti-invar-Effekt [1].

Die Fläche, die von dem normalen $\alpha(T)$ -Verlauf und der Messkurve von Invar- bzw. anti-Invar-Legierungen eingeschlossen wird, ist proportional der durch den Invar- bzw. den anti-Invar-Effekt verursachten relativen Volumenänderung $\Delta V/V$ bei $T = 0$, die auch als Volumenmagnetostriktion ω_0 bekannt ist. Für Invar-Legierungen erreicht ω_0 einen maximalen Wert von 1.9×10^{-2} in $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$. Bei anti-Invar-Legierungen kann ω_0 bis zu vier mal grösser sein als für Invar-Legierungen [8]. Trägt man ω_0 gegen die Anzahl der Valenzelektronenkonzentration (e/a) (Anzahl der (s+d)-Elektronen pro Atom) auf, so ergibt sich folgende Systematik und Klassifizierung von Invar- und anti-Invar-Legierungen [7,8]:

- Unterhalb der jeweiligen magnetischen Ordnungstemperatur tritt der Invar-Effekt in (FM) Systemen im Bereich $8.5 \leq (e/a) \leq 9.2$ und in (AF) Systemen im Bereich $7.4 \leq (e/a) \leq 8.0$ auf.
- Der anti-Invar-Effekt wird ausschließlich im paramagnetischen Bereich für $(e/a) \leq 8.6$ beobachtet.

Neben dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten gibt es für Invar eine Reihe weiterer physikalischer Grössen, die sich anomal mit der Temperatur verhalten [17,18]. Guillaume beobachtete bereits, dass die elastischen Konstanten von Invar-Legierungen bei Zimmertemperatur kleiner sind als die von gewöhnlichen Metallen [24]. Die Temperaturabhängigkeiten der elastischen Konstanten und des sich daraus berechneten Kompressionsmoduls waren in letzter Zeit Gegenstand vieler experimenteller Arbeiten [25–31]. Alle Legierungen weisen in der Nähe der Curie Temperatur ein typisches 'Weichwerden' des Gitters auf. Abbildung 2.2a zeigt die entlang der [110]-Richtung experimentell bestimmte Temperaturabhängigkeit der longitudinalen elastischen Konstante C_L von $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$ [25]. Als Referenzkurve für ein ferromagnetisches Metall, das kein Invar-Verhalten aufweist, ist $C_L(T)$ für reines Nickel dargestellt [25]. Die senkrechten Pfeile kennzeichnen jeweils die magnetische Umwandlungstemperatur T_C . Typisch für Invar-Legierungen ist, dass das Abnahme von C_L mit abnehmender Temperatur schon weit oberhalb der T_C beginnt, während die elastischen Konstanten C' und C_{44} erst bei $T \approx T_C$ 'weich' werden.

$$B_S = C_L - \frac{1}{3}C' - C_{44} \quad (1)$$

Die mit Hilfe der experimentell bestimmten elastischen Konstanten und der Gleichung 1 berechneten Temperaturabhängigkeit des Kompressionsmoduls von $\text{Fe}_{66}\text{Ni}_{34}$

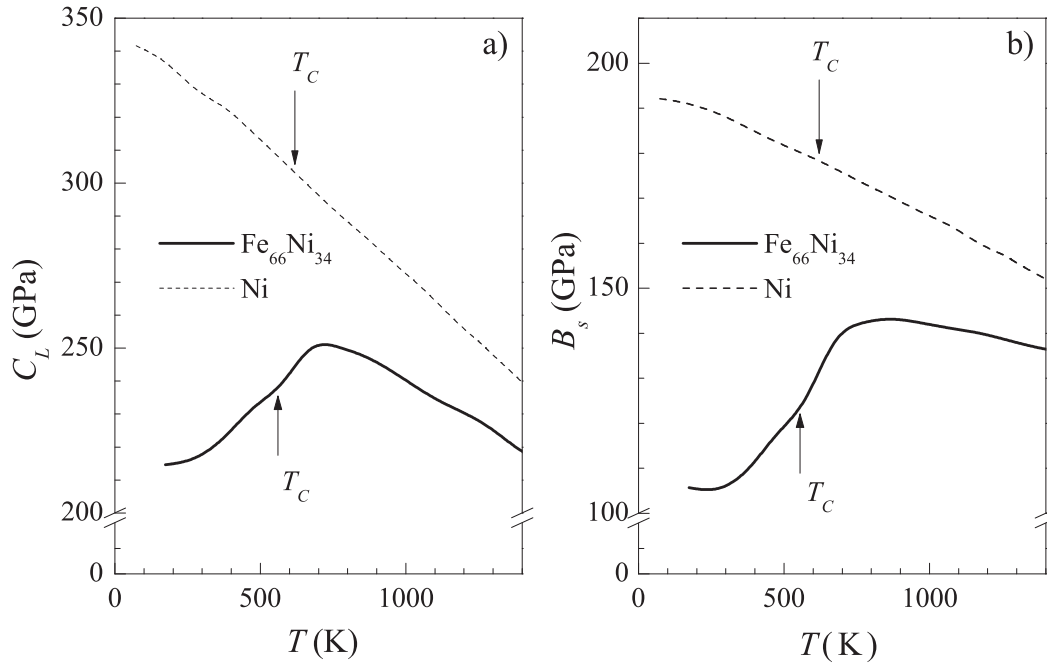


Abb. 2.2: Die entlang $[110]$ gemessenen Temperaturabhängigkeiten der longitudinalen elastischen Konstanten C_L für $\text{Fe}_{66}\text{Ni}_{34}$ und Ni [25]. b) Die aus den experimentell ermittelten elastischen Konstanten berechnete Temperaturabhängigkeit des Kompressionsmoduls B_S für $\text{Fe}_{66}\text{Ni}_{34}$ sowie Nickel als Referenzlegierung [25]. Die Pfeile kennzeichnen jeweils die Curie-Temperaturen beider Legierungen.

und Ni sind in Abbildung 2.2b) aufgetragen. Auch hier wurden die Ergebnisse durch den $B_S(T)$ -Verlauf für reines Nickel als Referenzkurve erweitert [25]. Während bei Nickel die 'normale' Zunahme von B_S mit abnehmender Temperatur beobachtet wird, zeigt $B_S(T)$ der $\text{Fe}_{66}\text{Ni}_{34}$ -Legierung unterhalb von T_C eine Abnahme des Kompressionsmoduls mit abnehmender Temperatur.

Auch die spezifische Wärme von Invar- und anti-Invar-Legierungen weist in der Nähe der magnetischen Umwandlungstemperatur eine anomale Temperaturabhängigkeit auf [32–34]. Von besonderem Interesse ist hierbei der magnetische Beitrag zur gesamten spezifischen Wärmekapazität. Die bei konstantem Druck gemessene spezifische Wärmekapazität c_p setzt sich aus verschiedenen Beiträgen zusammen [33,34]:

$$c_p = c_v + c_{anh} + c_{el} + c_{mag} \quad (2)$$

c_v ist hierbei der harmonische Anteil der Wärmekapazität, der durch die Anregung von Gitterschwingungen im Rahmen des Debye-Modells beschrieben wird. c_{anh} ist der

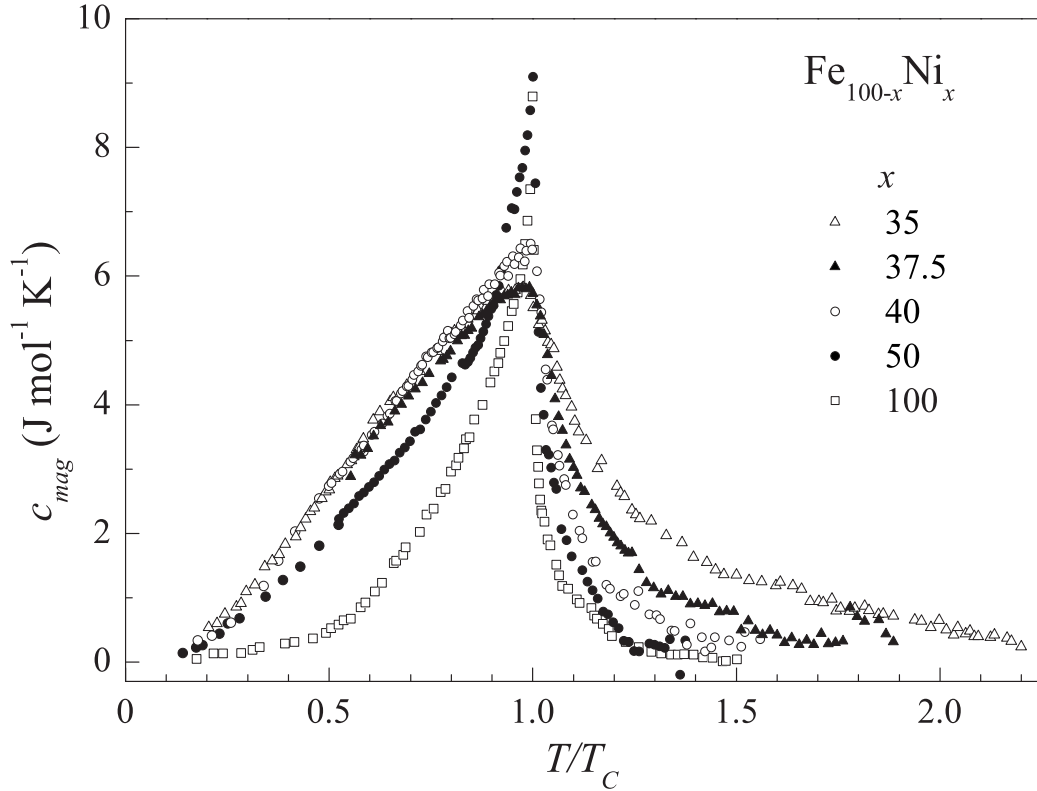


Abb. 2.3: Die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Anteil C_{mag} der spezifischen Wärmekapazität von $Fe_{100-x}Ni_x$ -Legierungen [54]. Die Messkurven wurden durch Subtraktion einer Referenzkurve von dem gemessenen Verlauf bestimmt [33].

anharmonische Beitrag aufgrund der thermischen Ausdehnung. c_{el} ist der Anteil der Elektronen und c_{mag} ist der magnetische Beitrag zur spezifischen Wärme. Abbildung 2.3 zeigt die aus den experimentell bestimmten $c_p(T)$ -Verläufen berechneten magnetischen Beiträge c_{mag} für $Fe_{100-x}Ni_x$ -Legierungen mit $35 \leq x \leq 100$ in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur T/T_C . Wie man die übrigen nicht-magnetischen Beiträge bestimmt, ist ausführlich in [33,34] beschrieben. Für Nickel ($x = 100$) zeigt c_{mag} die für einen magnetischen Phasenübergang 2. Ordnung bei $T = T_C$ typische Lambda-Anomalie. Mit abnehmender Nickelkonzentration steigt der magnetische Beitrag zur spezifischen Wärme. Dies ist deutlich an der Zunahme der eingeschlossenen Fläche zwischen der Temperaturachse und der ermittelten c_{mag} -Verläufe zu erkennen. Die Anomalien aller $Fe_{100-x}Ni_x$ -Legierungen für $x \leq 50$ sind deutlich abgeflacht, was sowohl charakteristisch für AF- [22] als auch für FM-Invar-Legierungen [33] ist. Bei Erhöhung der Nickelkonzentration wird aus dem abgeflachten ein scharfes, wohl definiertes Maximum. Für $x=0.35$ ($Fe_{65}Ni_{35}$) ist der magnetische Anteil zur gesamten spezifischen Wärme-

kapazität maximal. Die Ursache des magnetischen Beitrages unterhalb T_C wird durch die für Invar-Legierungen charakteristischen thermischen Anregungen verursacht, deren Natur jedoch bis heute nicht eindeutig geklärt ist [32,33]. Auch oberhalb der Curie-Temperatur bleibt der magnetische Beitrag vorhanden, was auf die Existenz starker Spinfluktuationen im paramagnetischen Bereich hindeutet [32,33].

2.2 Theoretische Modelle zum Beschreiben des Invar-Effektes

Zum Verständnis des Invar-Effektes wurden in den vergangenen Jahrzehnten eine Vielzahl von theoretischen Modellen auf der Basis entweder von Modellen mit lokalisiertem Moment (Heisenberg-Modell) oder Bandmodellen mit itinerant magnetischem Moment (Stoner-Modell) entwickelt (für eine Übersicht siehe [17]).

Da FeNi-Legierungen im Invar-Konzentrationsbereich eine Abweichung des magnetischen Momentes von der Slater-Pauli-Kurve aufweisen und chemisch ungeordnet sind, haben die früheren lokalen Moment-Modellen magnetische oder metallurgische Inhomogenitäten als verantwortlich für das Invar-Verhalten vorgeschlagen. Die lokalen Modelle, wie z. B. latenter Antiferromagnetismus [35,36], Einfluss von kurzreichweitiger Anordnung (short range order influence) [37,38], chemische Unordnung [39,40] oder magnetische Inhomogenität [41,42], gingen alle von der Existenz gemischtmagnetischen Verhaltens aus. Seit entdeckt wurde, dass geordnete oder ungeordnete Fe_3Pt -Legierungen den Invar-Effekt aufweisen, aber weder Abweichungen des magnetischen Momentes von der Slater-Pauling-Kurve noch gemischtmagnetisches Verhalten zeigen [43–49], ist klar, dass die metallurgische oder magnetische Inhomogenitäten nicht die Ursache des Invar-Effektes sind. Daher wurde lange geglaubt, dass es zwei Klassen von Invar gibt: eine mit Abweichung von der Slater-Pauling Kurve wie $Fe_{65}Ni_{35}$ (schwach itinerante FM) oder eine ohne Abweichung von Slater-Pauling-Kurve wie Fe_3Pt (stark itinerante). Durch Untersuchung der Magnetisierung und thermischen Ausdehnung von FeNi-Schichten haben Dumpich et al. [50] dennoch gezeigt, dass die Abweichung von der Slater-Pauling Kurve in FeNi-Legierungen einen strukturellen Ursprung haben. Andererseits weisen die FeNi-Schichten im Invar-Konzentrationsbereich keine Abweichung von der Slater-Pauling Kurve auf und es tritt trotzdem Invar-Verhalten in der thermischen Ausdehnung auf [50].

Ein besonders wichtiges Modell wurde von R. J. Weiss auf der Basis experimenteller Ergebnisse für fcc-(γ)-Fe entwickelt [51,52] und danach für FeNi-Invar-Legierungen erweitert. Da dieses Modell von Weiss durch neuere Bandstrukturechnungen besondere Bedeutung gewonnen hat, wird im Folgenden dieses Modell erklärt. Danach wird

ein Überblick über die theoretischen Ergebnisse von Bandstrukturrechnungen und die Bestätigung dieser Theorien durch experimentelle Methoden gegeben.

2.2.1 Das 2γ -Modell nach Weiss

Ein erfolgreiches Modell zur Beschreibung des Invar-Effekts ist das von R. J. Weiss aus der Untersuchung des Gitterparameters von γ -Fe entwickelte 2γ -Modell [53]. Die γ -Phase von Fe ist nur bei hohen Temperaturen zwischen $1184\text{ K} \leq T \leq 1665\text{ K}$ stabil, aber kann durch Zulegieren von anderen Übergangsmetallen wie Ni, Mn, Pt oder metalloiden Atomen C und N erweitert werden [1]. Trägt man die experimentell ermittelten Gitterkonstanten von verschiedenen fcc-Fe-Legierungen mit verschiedenen Übergangsmetallen auf und extrapoliert auf reines γ -Fe, so ergeben sich für die Gitterkonstante von γ -Fe zwei unterschiedliche Werte (Abbildung 2.4). Auch die für die Legierungen ermittelten magnetischen Momente ergeben sich zwei unterschiedliche Werte. Deswegen ging Weiss davon aus, dass es für γ -Fe zwei magnetische bzw. elektronische Grundzustände gibt:

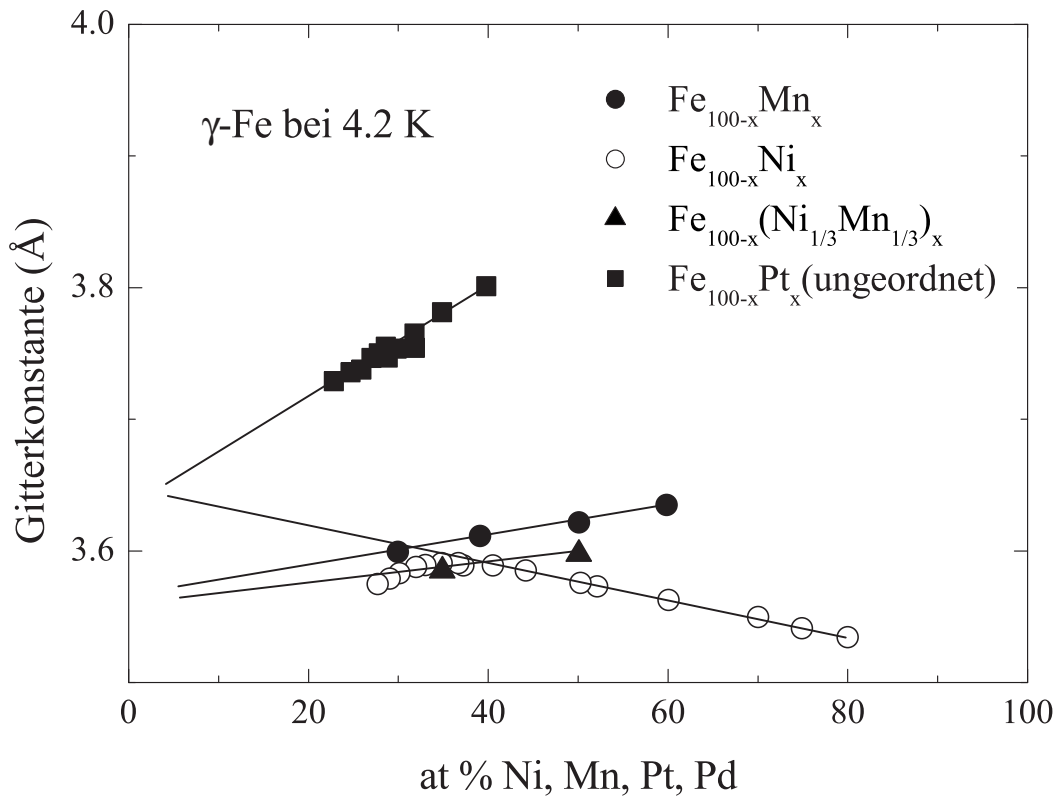


Abb. 2.4: Bestimmung der Gitterkonstanten von fcc-Fe durch Extrapolation der Gitterkonstanten von verschiedenen Fe-Legierungen [52,55].

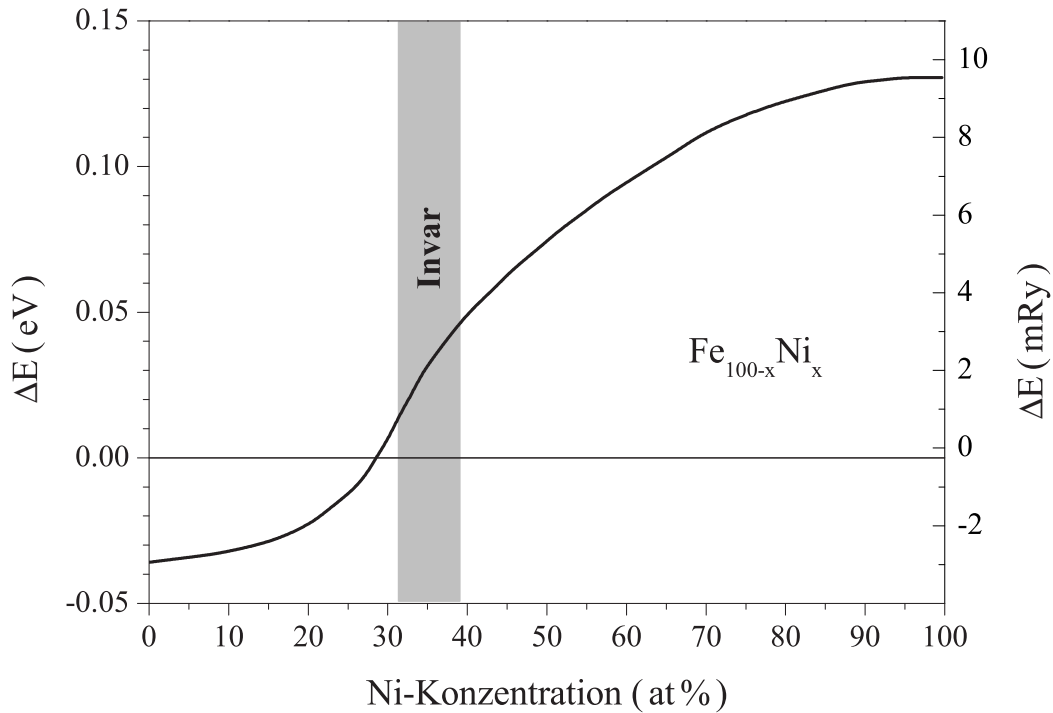


Abb. 2.5: Konzentrationabhängigkeiten des Energieeffferenz zwischen γ_1 und γ_2 -Zuständen des γ -Fe in FeNi-Legierungen. Die Abbildung ist Dissertation von Rellinghaus entnommen [33].

Der γ_1 -Zustand hat eine Gitterkonstante von 3.54 \AA mit einem magnetischen Moment $0.5 \mu_B$, während der γ_2 -Zustand eine größere Gitterkonstante von 3.64 \AA mit einem magnetischen Moment von $2.8 \mu_B$ hat, wie man aus der Slater-Pauling-Kurve erwartet.

Zur Beschreibung des Invar- und anti-Invar-Effektes in FeNi-Legierungen hat Weiss vorgeschlagen, dass ein Wechsel des Grundzustandes mit steigender Ni-Konzentrations auftritt. Bei reinem γ -Fe stellt der γ_1 -Zustand den Grundzustand dar. Durch Zulegieren von Ni wird der γ_2 -Zustand stabilisiert. Er hat ein Energieunterschied zwischen beide Zuständen aus Messungen der Umwandlungsenthalpien und spezifischer Wärme am α - γ Übergang abgeschätzt. Wie man in Abbildung 2.5 erkennt, dass dieses Energieunterschied zwischen γ_1 - und γ_2 -Zustand in Invar Konzentrationbereich gering ist. Das führt dazu, dass der γ_1 -Zustand durch thermische Anregung besetzt werden kann. Aufgrund der kleineren Gitterkonstanten des γ_1 -Zustandes wirkt die Besetzung des γ_1 -Zustandes der normalen thermischen Ausdehnung entgegen und kompensiert sie. So kann man im Rahmen dieses Modells den reduzierten thermischen Ausdehnungskoeffizienten bei den Invarsystemen plausibel machen.

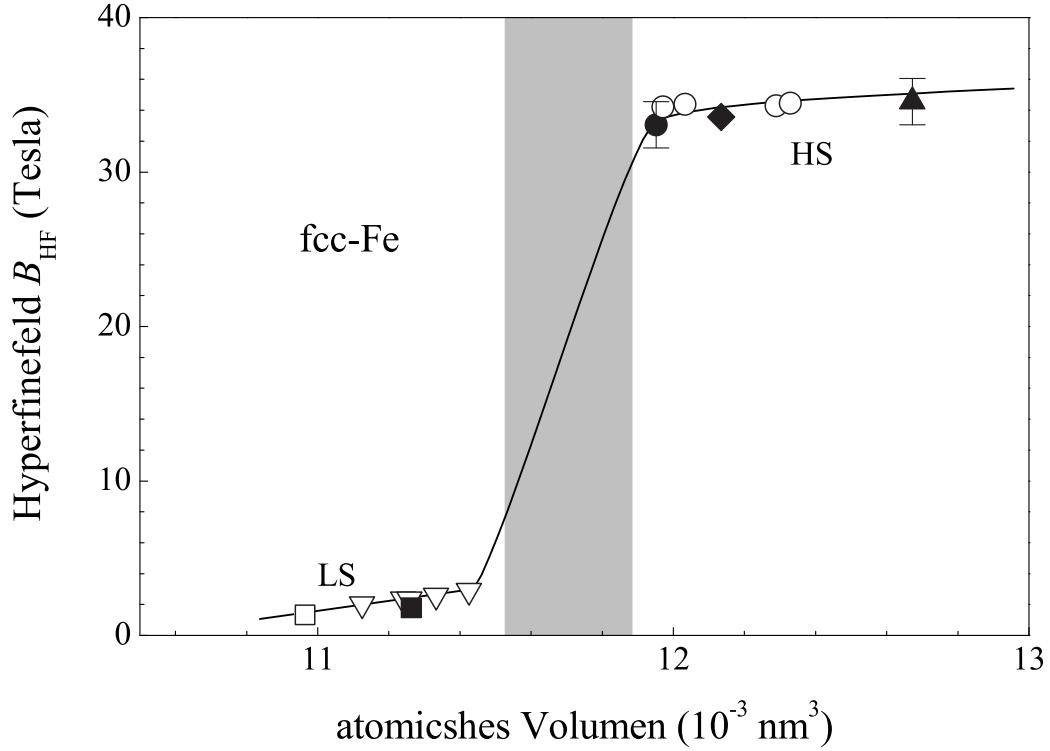


Abb. 2.6: Hyperfinefeld für $\gamma\text{-Fe}$ in Abhängigkeit vom Volumen. Die Ergebnisse wurden experimentell aus Messungen an dünnen $\gamma^{57}\text{Fe}$ -Schichten auf $\text{Cu}(001)$ (■, ●), Cu_3Au (▲) und CuAu (○) und an $\gamma\text{-Fe}$ -Ausscheidungen in CuAl -Legierungen (▽, □) erhalten. Die Abbildung ist aus Reference [54] entnommen.

Eine experimentelle Bestätigung findet dieses Modell in den aus Mößbauer-Spektroskopie-Experimenten erhaltenen Hyperfinefeld-Werten des $\gamma\text{-Fe}$ in Abhängigkeit vom atomischen Volumen. In Abbildung 2.6 sind die aus Mößbauer-Spektroskopie-Experimenten an dünnen $\gamma\text{-}^{57}\text{Fe}$ Schichten auf verschiedenen Kupfer-Substraten oder an γ -Ausscheidungen in Cu-Al -Legierungen erhaltenen Hyperfinefeld-Werte des $\gamma\text{-Fe}$ in Abhängigkeit vom Atomvolumen dargestellt [55–58]. Da das Hyperfinefeld zu dem magnetischen Moment proportional ist, zeigen die niedrigen Werte des Hyperfinefeldes B_{HF} kleinere magnetische Momente an. Bei kleineren Volumina nehmen die B_{HF} -Werte mit zunehmendem Volumen langsam zu, aber bei einem kritischen Volumen (Grau-Bereich in Abbildung) ändern sich die B_{HF} -Werte sprunghaft auf größere B_{HF} -Werte, die mit großen magnetischen Momenten verknüpft sind. Dieser volumeninduzierte Übergang vom LM-Zustand in den ferromagnetischen HM-Zustand beim $\gamma\text{-Fe}$ liefert der experimentellen Beweis, dass die magnetische Instabilität bei $\gamma\text{-Fe}$ vorhanden ist.

Das 2γ -Modell von Weiss kann viele experimentelle Beobachtungen erfolgreich

erklären, wie Druckabhängigkeit des Mössbauer-Signals von verschiedenen Invar-Legierungen [59–61], die aus Photoemissionsspektroskopie beobachtete unterschiedliche Zustandsdichte von Fe_3Pt unterhalb und oberhalb seiner T_C [62], bei Normaldruck erhaltene Hyperfineverteilungen [63] oder Untersuchungen der elektronischen Struktur von $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ [64,65]. Das Modell ist aber nur für eisenhaltige Legierungen mit Invar- oder Anti-Invar-Verhalten anwendbar. Andererseits bleibt die Frage offen, was die mikroskopische Ursache für die Koexistenz zweier entarteter Zustände in diesen Legierungen sind. Dennoch haben die Ergebnisse neuerer Bandrechnungen an die Idee eines instabilen Grundzustandes von Weiss erinnert.

2.2.2 Moment-Volumen-Instabilitäten

Die Entwicklung der Computer Technologie Ende der achtziger Jahre erlaubte es *ab initio* Gesamtenergierechnungen durchzuführen und so gelang die theoretische Untersuchung der Grundzustandseigenschaften von Invarlegierungen. Durch die Entwicklung neuester Bandstrukturechnungen wie z.B. der so genannten Fixed Spin Moment (FSM) Methode [66–68], konnte ein wesentlicher Fortschritt zum Verständnis des Invar-Effektes erzielt werden. Aus dieser Methode erhält man als Ergebnis die Gesamtenergie E als Funktion des Atomvolumens V und des mittleren magnetischen Moments M . Diese Gesamtenergie im zweidimensionalen Moment-Volumen-Raum wird als Bindungsoberfläche $E(M, V)$ bezeichnet. Den Grundzustand des Systems definiert ein Punkt auf der Bindungsoberfläche, bei dem die Gesamtenergie unter den thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen verschwindenden Druckes $P = -(\delta E / \delta M)_M = 0$ und verschwindender magnetischer Feldstärke $H = -(\delta E / \delta M)_V = 0$ minimal ist.

Die berechneten Bindungsoberflächen von geordneten $\alpha\text{-Fe}$ [67] und Fe_3Ni [68] sind in Abbildung 2.7 dargestellt. Die gestrichelte und die dick durchgezogene Linie bezeichnen die $P = 0$ bzw $H = 0$ -Lösungen. Die Zahlen an den Linien geben den energetischen Abstand in mRy (1mRy=13.8 meV=159 k_B) vom Minimum bei Null ausgehend an. Für $\alpha\text{-Fe}$ kreuzen sich die $H = 0$ - und $P = 0$ - Linien bei $r_{WS} = 2.63$ a.u. mit einem magnetischen Moment $m = 2.15 \mu_B/\text{Atom}$. Das ergibt den FM Grundzustand für $\alpha\text{-Fe}$. Im Gegensatz zu den Bindungsoberflächen von $\alpha\text{-Fe}$ zeigt die Bindungsoberfläche von Fe_3Ni ein komplexeres Bild. Der erste Schnittpunkt der Linien für $H = 0$ und $P = 0$ liegt bei $r_{WS} = 2.6$ a.u. und $m = 1.5 \mu_B/\text{Atom}$ (HM-Zustand). Die konstanten Energielinien zeigen jedoch eine starke Verbiegung zu kleinen magnetischen Moment und Volumen. Diese Tendenz zu kleineren Volumen kann als Auftreten des LM-Zustandes

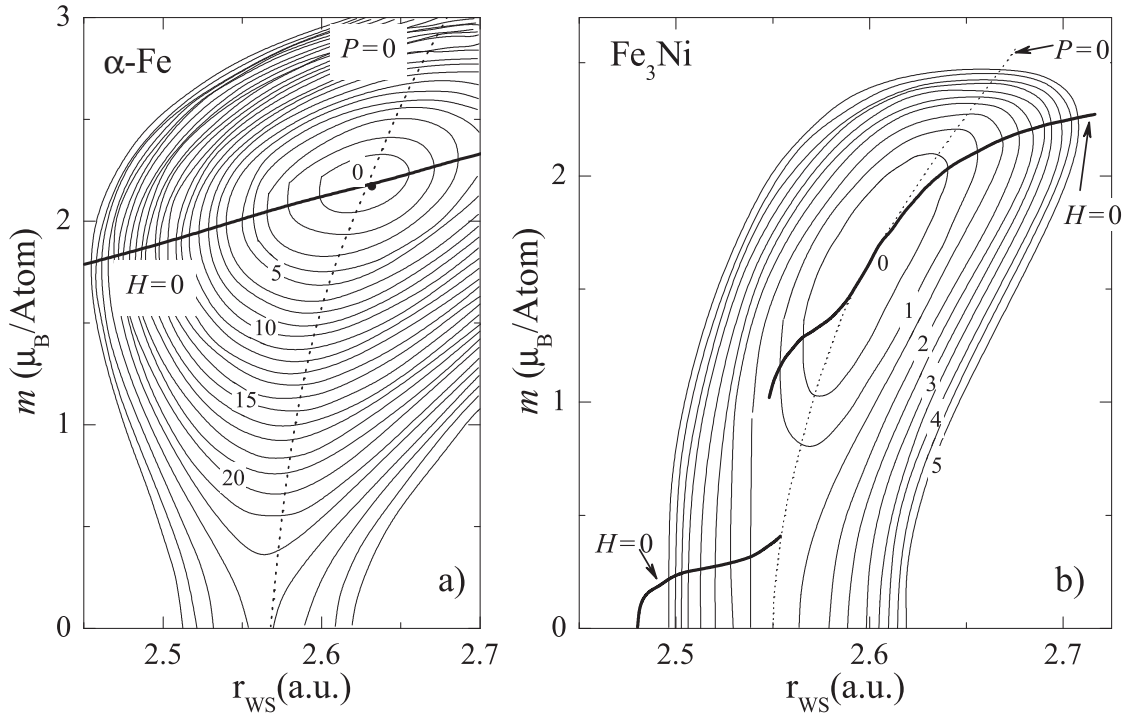


Abb. 2.7: Bindungsflächen für α -Fe [67] und geordnetes Fe_3Ni [68]. Die Abstände zwischen den konstanten Gesamtenergie-Linien sind 1.0 mRy/Atom für a) und 0.5 mRy/Atom für b). Der Grundzustand liegt beim Schnittpunkte $H=0$ und $P=0$ Linien.

gesehen werden und im Gegensatz zur positiven Anharmonizität, welche die Ursache der normalen thermischen Ausdehnung ist, wird sie als negative Anharmonizität bezeichnet.

Die Gesamtenergie-Darstellung dieser theoretischen Rechnungen verdeutlicht die Existenz des LM-Zustandes. Abbildung 2.8 zeigt die entlang der $H = 0$ -Linie erhaltene Gesamtenergie E relativ zur Grundzustandsenergie E_0 als Funktion des Wigner-Seitz-Radius r_{WS} . Das Energieminimum bei $r_{\text{WS}} = 2.6$ a.u. besitzt ein größeres magnetisches Moment und bildet den HM-Zustand. Die Lösung mit einem kleinen magnetischen Moment liegt etwa bei 1 mRy über dem HM-Grundzustand. Aufgrund des kleinen Energieunterschieds zwischen dem HM- und dem LM-Zustand kann der LM-Zustand mit zunehmender Temperatur besetzt werden. Wie der Verlauf der magnetischen Momente für Fe und Ni zeigt, ändert sich die Magnetisierung bei einem kritischen Volumen ($r_{\text{WS}} = 2.55$ a.u.) unstetig.

Abbildung 2.9 zeigt schematisch die aus Bandstrukturechnungen ermittelte Gesamtenergie bzw. das magnetische Moment für anti-Invar-Verhalten (a,c) in Abhängigkeit vom Volumen der Einheitszelle. Zum Vergleich wird hier die Gesamtenergie und das

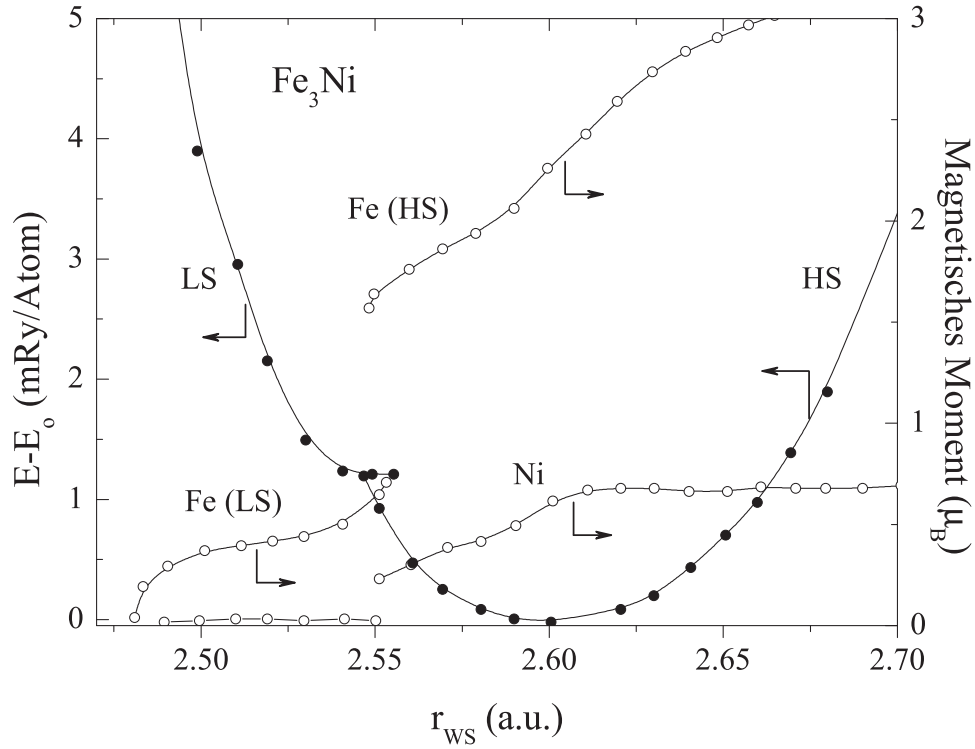


Abb. 2.8: Theoretisch berechnete Gesamtenergie und magnetische Momente für geordnetes Fe_3Ni in Abhängigkeit vom Wigner-Seitz-Radius bei $T=0$ K [69].

magnetische Moment für Invar-Verhalten in Abhängigkeit vom Volumen auch dargestellt (b, d). Im Gegensatz zu Invar-Legierungen ist der LM-Zustand für anti-Invar-Legierungen der Grundzustand. Der energetisch höher gelegene HM-Zustand liegt hier bei einem größeren Volumen. Die Energiedifferenz ΔE zwischen beiden Minima liegt in der Größenordnung der thermischer Anregungsenergie $k_B T$. Mit zunehmender Temperatur wird daher der HM-Zustand besetzt. Aufgrund der zunehmenden Population des HM-Zustandes wird die normale thermische Ausdehnung überkompensiert, so erhält man eine gegenüber normalen Metallen erhöhte thermische Ausdehnung für Anti-Invar-Legierungen. Des Weiteren ändert sich das magnetische Moment des LM-Zustand sprunghaft zu einem großen Wert im HM-Zustand. Die Existenz einer geringen Energiedifferenz zwischen HM- und LM-Phasen bedeutet noch nicht, daß niederenergetische Anregungen auf mikroskopischer oder mesoskopischer Ebene existieren, die eine graduelle Transformation aus der HM-Tieftemperaturphase in ein HM-/LM-Mischsystem bei hohen Temperaturen erlauben und damit die Kompensation der thermischen Ausdehnung erklären könnten.

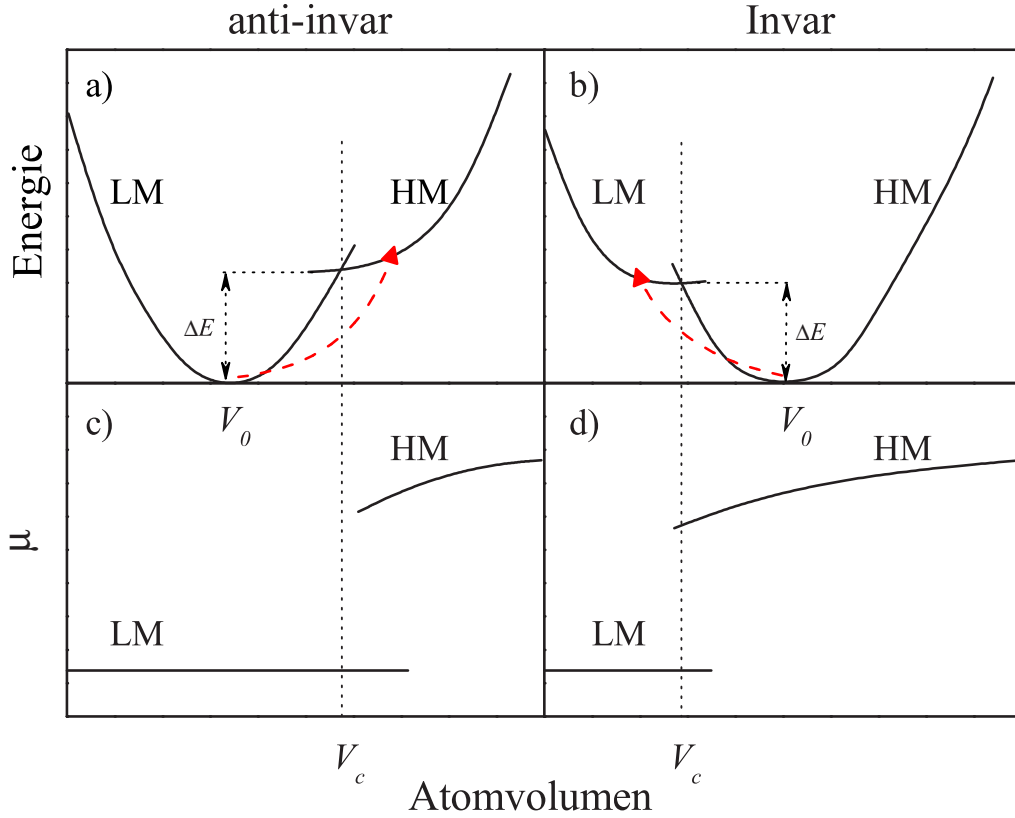


Abb. 2.9: Schematische Darstellung der Gesamtenergie und des magnetischen Moments als Funktion des Volumens der Einheitszelle für Invar- (b, d) und anti-Invar-Verhalten (a, c). Die Pfeile geben hier die Besetzung von LM bzw HM für Invar bzw. anti-Invar an.

Die theoretisch vorgeschlagenen HM-LM-Phasenübergänge können durch verschiedene experimentelle Methoden nachgewiesen werden. Dabei wird in der Regel das Volumen einer Legierung durch Anlegen eines äußeren Druckes verkleinert und die Änderung des magnetischen Momentes oder des magnetischen Signals beobachtet. Abd-Elmeguid et al. [59–61] haben schon ende der Achtziger Jahre mittels druckabhängiger Mössbauer-Spektroskopie Untersuchungen von $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$ und $\text{Fe}_{68.5}\text{Ni}_{31.5}$ solche druckinduzierten magnetischen Phasenübergänge beobachtet. Matsushita et al. [70–72] haben die Druckabhängigkeit der ac-Suszeptibilität von $\text{Fe}_{68.1}\text{Ni}_{31.9}$, von geordneten $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$ -, $\text{Fe}_{70}\text{Pt}_{30}$ - und $\text{Fe}_{66}\text{Pd}_{34}$ Invar-Legierungen untersucht. Abbildung 2.10 a und b zeigt die aus dieser Untersuchungen erhaltene Druckabhängigkeit des Hyperfinefeldes B_{eff} und der Magnetisierung M bzw der Curie-Temperatur T_C der oben genannten Invar-Legierungen. Die Größen von B_{eff} , M und T_C sind jeweils auf ihren Wert bei $p = 0$ normiert. Die Größe des Hyperfinefeldes ist proportional zu dem magnetischen Moment des unter-

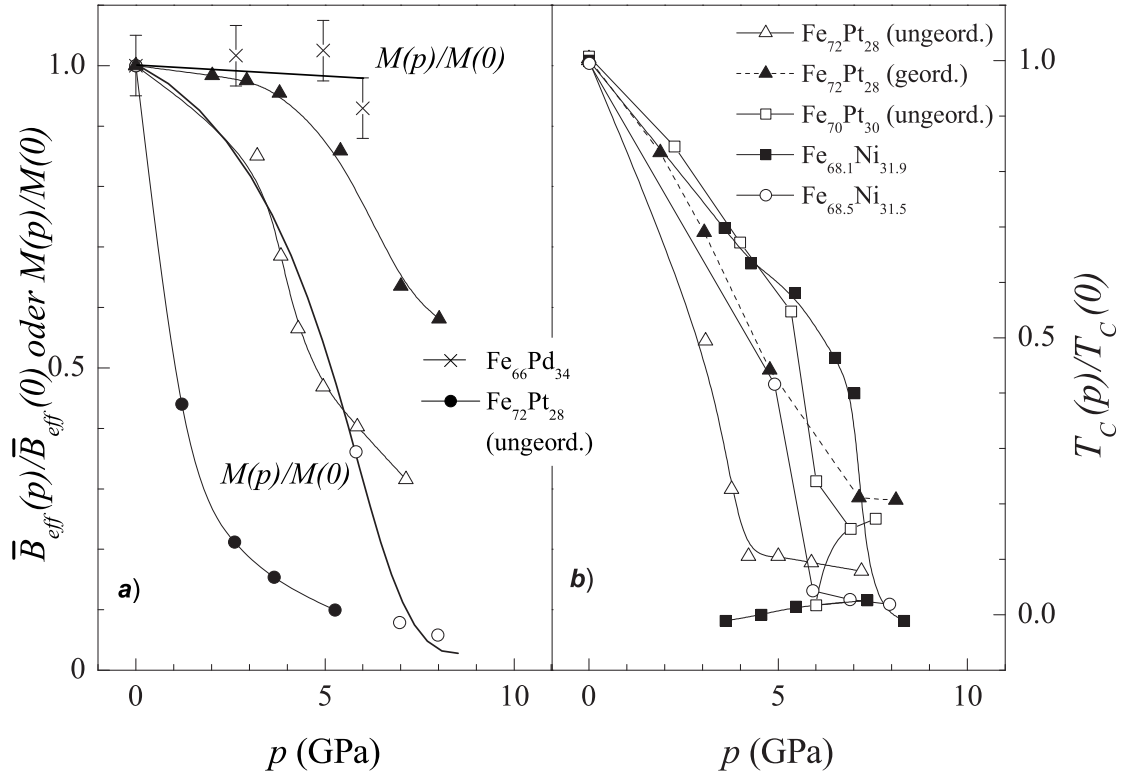


Abb. 2.10: a) Druckabhängigkeit des Hyperfinefelds $B_{eff}(p)/B_{eff}(0)$ bei $T = 4.2$ K [59–61] und der Magnetisierung $M(p)/M(0)$ bei Zimmertemperatur [70–72] und b) Curie-Temperaturen $T_C(p)/T_C(0)$ von verschiedenen Invar-Legierungen. Alle Größen sind jeweils normiert auf ihre Werte bei $p = 0$.

suchten Systems. Wie man in Abbildung 2.10 a sieht, zeigt das magnetische Moment von geordnete und ungeordnete FePt-Invar-Legierungen ein deutliche Reduzierung mit zunehmenden Drucken, während der Wert der Magnetisierung von $\text{Fe}_{66}\text{Pd}_{34}$ -Legierung bis zu 5 GPa fast Druckunabhängig ist. B_{eff} und M Werte von geordnete und ungeordnete FePt-Invar-Legierungen und $\text{Fe}_{68.5}\text{Ni}_{31.5}$ zeigen ab 4 GPa ein Tendenz konstant zu bleiben. Bei Curie-Temperaturen zeigen sich die gleiche Tendenz, was bedeutet, dass einen LM-Zustand vorliegt.

Eine weitere experimentelle Unterstützung findet diese Theorie in der Druckabhängigkeit der XMCD-Spektren von geordneten und ungeordneten $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$ -Invar-Legierungen [73–75]. (XMCD wird ausführlich in Kapitel 3 erklärt.) In Abbildung 2.11 wird das integrierte XMCD-Signal an der Pt-L-Kante von geordneten und ungeordneten $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$ -Invar-Legierungen in Abhängigkeit vom Druck bis zu 20 GPa gegeben. Beide Legierungen haben ein größeres magnetisches Moment bei $p = 0$. Mit zunehmendem Druck

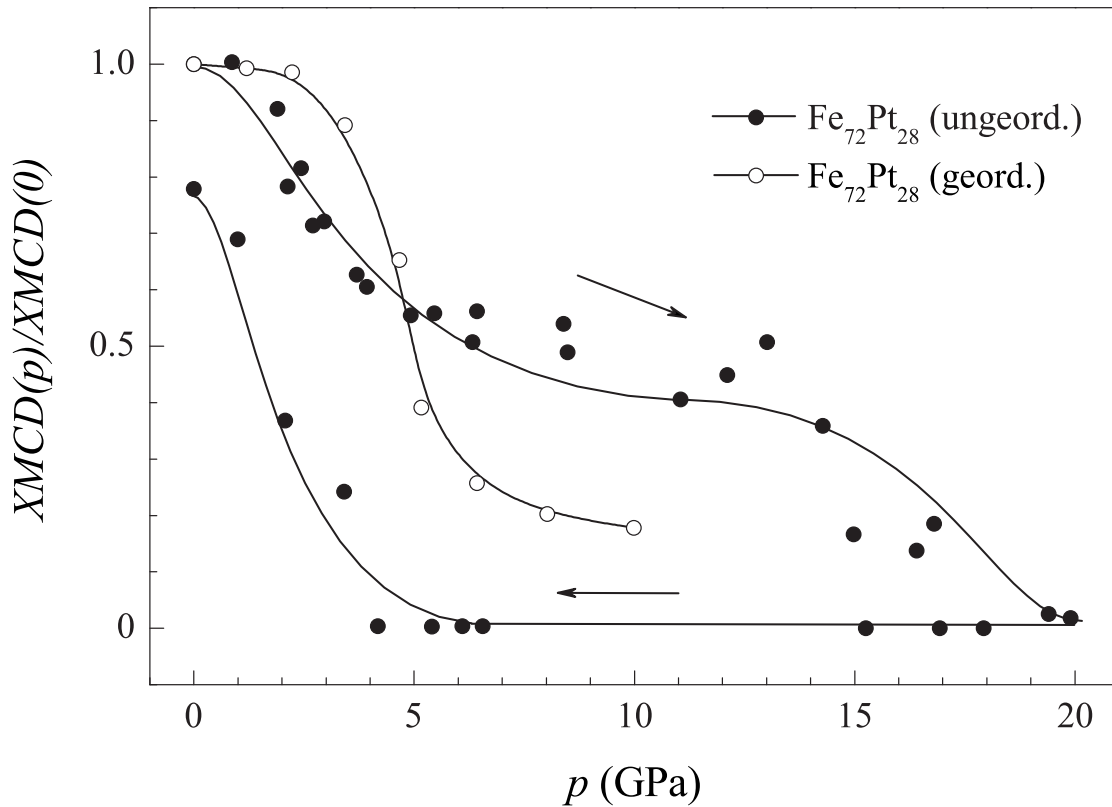


Abb. 2.11: (a) Druckabhängigkeit der XMCD-Signal von geordnete und ungeordnete $Fe_{72}Pt_{28}$ -Invar-Legierung bei Zimmertemperatur [73–75].

nimmt das XMCD-Signal langsam ab und erreicht ungefähr bei 5 GPa 50 % des Anfangswertes. Zwischen 5 und 10 GPa ist das XMCD-Signal nahezu konstant. Das bedeutet, dass die Legierungen sich bei ungefähr 5 GPa in dem LM-Zustand befinden. Ab 15 GPa wird für ungeordneten $Fe_{72}Pt_{28}$ noch ein Abstieg des XMCD-Signal beobachtet, was auf einen magnetischen Übergang zum nichtmagnetischen (NM)-Zustand hindeutet ist. Bei 20 GPa ist das XMCD-Signal nahezu null und das System befindet sich in einem NM-Zustand.

Ähnliche Ergebnisse wurden mit Hilfe von druckabhängigen XES-Spektren von $Fe_{64}Ni_{36}$ und $Fe_{72}Pt_{28}$ -Invar-Legierungen beobachtet [76,77]. Mit dieser Methode wird das Emissionsspektrum von 3d-Übergangsmetallen gemessen. Durch Absorption eines Röntgenlichtes, das genug Energie hat, kann ein Elektron aus der 1s-Schale herausgelöst werden. Das entstehende Loch in der 1s-Schale wird durch Elektronen aus 2p, 3p oder auch durch Valenzband gefüllt. Wenn ein Übergang von der 3p- zur 1s-Schale stattfindet, entspricht das der K_{β} -Emissionslinie. Da die Übergangsmetalle ungekoppelte

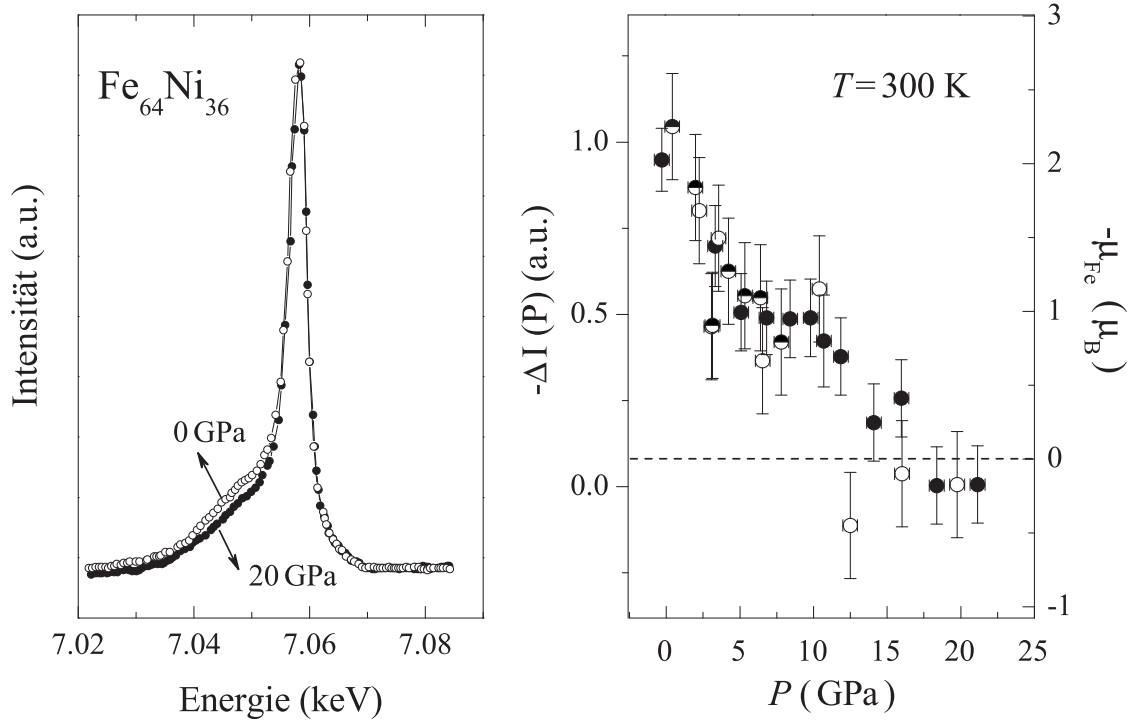


Abb. 2.12: Druckabhängigkeit des XES-Signals von $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$ -Invar-Legierung bei Zimmertemperatur [76].

Elektronen im 3d-Band haben, existiert eine starke Austauschwechselwirkung zwischen 3p und 3d-Niveaus. So entsteht eine weitere Emissionslinie K'_β . Die Intensität der K'_β -Satellitenlinien ist proportional direkt zum magnetischen Moment des betrachteten Systems. In Abbildung 2.12a ist die experimentell gemessene K_β -Emissionslinie von Fe in $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$ -Invar-Legierungen für den Druck $p = 0$ und 20 GPa dargestellt [76]. Mit zunehmendem Druck nimmt die Intensität von K'_β -Satellitenlinien ab, während die Intensität von K_β -Emissionslinien sich nicht verändert. Abbildung 2.12 zeigt die Druckabhängigkeit des integrierten XES-Signals von $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$ -Invar-Legierungen bis zu 20 GPa. Bei kleineren Drücken hat die Legierung ein größeres Signal, was dem größeren magnetischen Moment d.h. dem HM-Zustand entspricht. Mit zunehmendem Druck sinkt das Signal langsam und erreicht wie beim XMCD-Experiment für $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$ [73–75] bei 5 GPa 50 % des Anfangswertes. Bis 10 GPa bleibt das Signal konstant und ab 10 GPa nimmt das Signal mit zunehmendem Druck weiter ab.

Mit unterschiedlichen experimentellen Methoden wurde die Druckabhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von verschiedenen Invar-Legierungen untersucht. Es zeigte

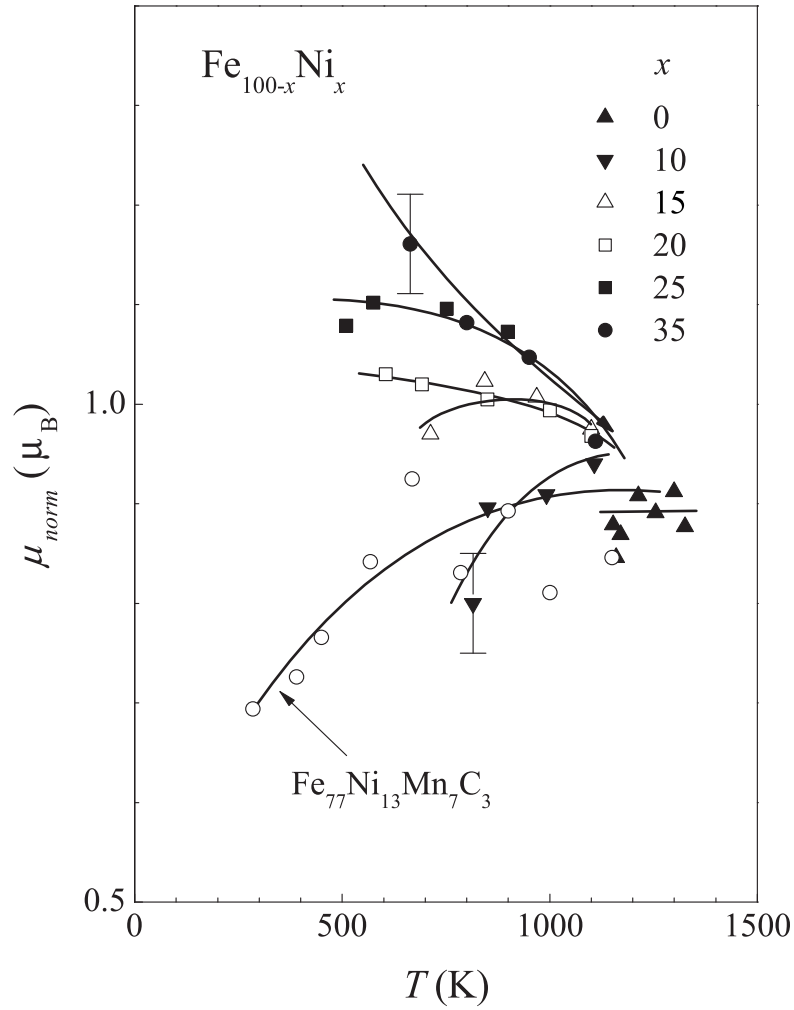


Abb. 2.13: Die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Moments von $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ und $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_{13}\text{Mn}_7\text{C}_3$ im paramagnetischen Bereich [80].

sich, dass die für den Übergang vom HM- in LM-Zustand benötigten kritischen Drücke unabhängig von den untersuchten Systemen zwischen $4 \leq P_c \leq 5$ GPa liegen und damit in der gleichen Größenordnung wie der theoretisch berechnete Wert.

Der Nachweis der MVI für anti-Invar-Legierungen erweist sich im allgemeinen als schwierig, da der Effekt im paramagnetischen Bereich auftritt. Mit Hilfe von Neutronenstreuexperimenten bei hohen Temperaturen, d.h. im paramagnetischen Zustand, beobachteten Acet et al. für $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ und $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_{13}\text{Mn}_7\text{C}_3$ Invar und anti-Invar-Legierungen kurzreichweitige ferromagnetische Korrelationen [78–80]. Abbildung 2.13 zeigt die Temperaturabhängigkeit des aus dieser Messungen erhaltenen magnetischen Moments von $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ und $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_{13}\text{Mn}_7\text{C}_3$ im paramagnetischen Bereich. Während das magnetischen

Moment von FM-Invar-Legierungen ($x = 35$) kontinuierlich mit der Temperatur abnehmen, wird ein anomales Anwachsen des magnetischen Moments für die FeNi- ($x \leq 25$) und Fe₇₇Ni₁₃Mn₇C₃-anti-Invar-Legierungen mit zunehmender Temperatur beobachtet. In einem sehr vereinfachten Bild kann das Anwachsen des magnetischen Momentes durch die Population des HM-Zustandes hervorgerufen werden, der die normale Abnahme des magnetischen Momentes mit zunehmender Temperatur überkompensiert.

Da der Invar-Effekt sowohl an geordneten als auch an ungeordneten Systemen beobachtet wird und das unterschiedliche Verhalten von geordneten und ungeordneten FePt-Legierungen experimentell beobachtet worden ist, ist es daher wichtig zu untersuchen, welche Auswirkungen die Unordnung auf den Invar-Effekt hat. Die FSM-Methode in Verbindung mit *CoherentPotentialApproximation* (CPA) und *Korringa – Kahn – Rostoker* (KKR) Verfahren [81,82] ermöglicht die theoretische Untersuchung von ungeordneten Legierungen. Schröter et al. haben dieses Verfahren zur Berechnung der Gesamtenergie von ungeordneten Fe_{100-x}Ni_x im Invarkonzentrationsbereich verwendet [82]. Sie haben gefunden, dass die geordnete Fe₃Ni-Legierung FM ist, während die ungeordnete Fe₇₅Ni₂₅-Legierung NM ist. Sie haben eine geänderte Statistik der Bindungsverhältnisse als Ursache für die unterschiedlichen Verhalten von geordneten und ungeordneten Fe₃Ni-Legierungen vorgeschlagen [82]. Während in der geordneten Fe₃Ni-Legierung jedes Fe-Atom genau 8 nächste Fe-Nachbar-Atome (NN) hat, kann die nächste Nachbarzahl in der ungeordneten Phase neun oder mehr sein. Dadurch wird die Fe-Fe-Koordinationszahl erhöht, was zur Destabilisierung des Momentes des Fe-Atoms führt. Mit Hilfe von Superzellrechnungen für Fe₂₄Ni₈ wurde diese Voraussage überprüft und gefunden, dass durch Austauschen eines zentralen Ni-Atoms mit einem benachbarten Fe-Atom das ausgetauschte Fe-Atom ein entgegengesetztes magnetisches Moment hat.

Mit Hilfe von KKR-CPA-Rechnungen wurde der Einfluss chemischer Ordnung auf die Grundzustandseigenschaften von Fe-Ni-Invar-Legierungen durch Crisan et al. [83] untersucht. Bei den Rechnungen wurde der Ordnungsgrad des Systems systematisch verändert. Sie haben die magneto-chemischer Ordnung verantwortlich für den Invar-Effekt vorgeschlagen. Sie haben die niedrigsten Energien bei allen betrachteten Systemen für den höchsten Ordnungsgrad $S = 1$ gefunden. Die Rechnungen zeigen ebenfalls eine drastische Änderung der elastischen Eigenschaften von Invar-Materialien wie z. B. dem Kompressionsmodul bei einer Veränderung des Ordnungsgrades.

Die Idee, dass die Fe₆₅Ni₃₅-Invar-Legierung im Grundzustand eine nichtkollineare magnetische Struktur haben kann, wurde von Wang et al. vorgeschlagen [84]. Danach haben Schilfsgaarde et al. [85] durch *ab-initio*-Rechnungen für Fe₆₅Ni₃₅ den Einfluss von

nichtkollinearen Spinstrukturen an den Invar-Effekt untersucht. Die Ergebnisse von diesen Untersuchungen sind in Abbildung 2.14a-c zu sehen. Superzellenrechnungen mit insgesamt 32 Atomen ergeben, dass der Grundzustand bei größeren Volumen kollinear ferromagnetisch ist, während bei kleineren Volumen eine nichtkollineare Spinstruktur bevorzugt wird (Abbildung 2.14a). Die Gesamtenergierechnungen als Funktion des Volumens zeigten, dass ein kontinuierlicher Übergang von kollinear ferromagnetischen Zustand zu einem nichtkollinearen Zustand stattfindet (Abbildung 2.14c). Wie man in Abbildung 2.14c sieht, liegt der Grundzustand der nichtkollinearen Spinstruktur wenige Zehntel mRy/Atom günstiger als der jedes anderen kollinearen Grundzustands. Aufgrund des kontinuierlichen Übergang von kollinear ferromagnetischen Zustand zu einem nichtkollinearen Zustand ändert sich das gesamte magnetische Momente des Systems auch kontinuierlich, wie man in Abbildung 2.14 b sieht. Das bedeutet, dass das magne-

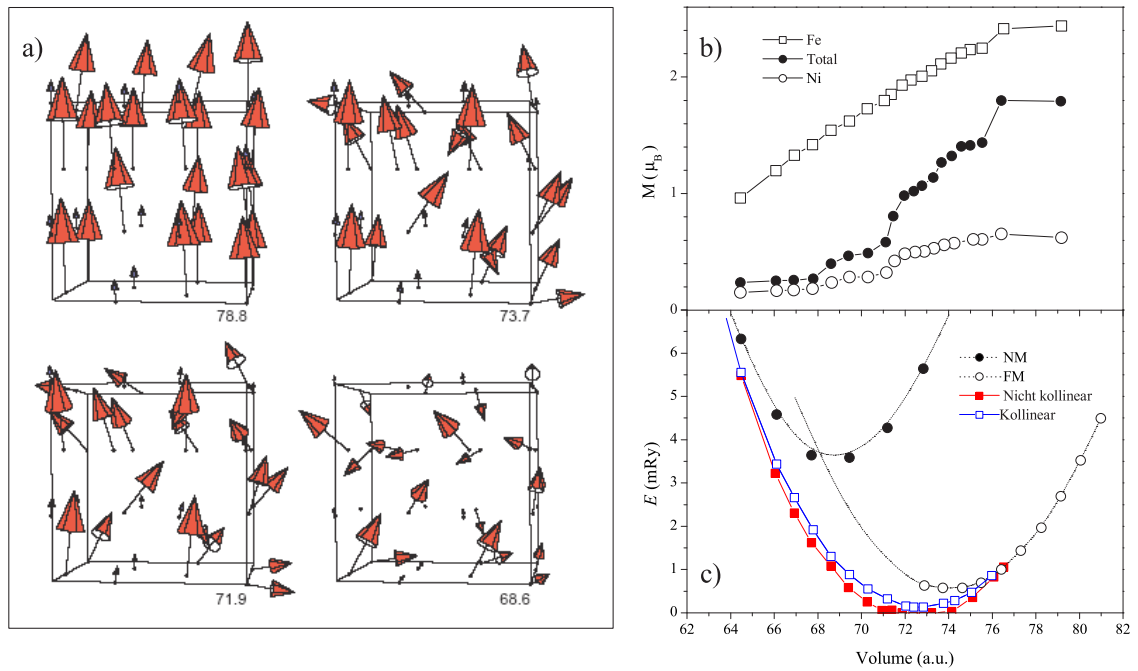


Abb. 2.14: Die Ergebnisse von ab-initio Rechnungen von Schilfgaard et al. [85]. a) Self consistent magnetische Spinstruktur von fcc-FeNi-Invar-Legierungen bei vier verschiedenen Volumen. Die Volumen sind unten rechts in jedem Bild bezeichnet. Die roten-(grosse) und blauen-(kleine) Pfeile zeigen das magnetische Moment von Fe- bzw. Ni-Atomen. b) Volumenabhängigkeit des magnetischen Moments von Fe (\square) und Ni (\circ) und des totalen magnetischen Moments (\bullet). c) Bindungsenergie vom FeNi-System in Abhängigkeit vom Volumen. \bullet und \circ zeigen hier die Ergebnisse von Rechnungen für nichtmagnetische (NM) bzw. ferromagnetische (FM) Systeme und bezeichnet das klassische HM-LM-Übergang. Die Nichtkollineare Lösung (\blacksquare) liegt günstiger als die kollineare Lösung (\square).

tisches Moment in dieser Legierung kontinuierlich mit abnehmendem Volumen abnimmt. Danach soll der HM-LM-Übergang in Invar-Legierungen nicht von erster Ordnung sein. Experimentell beobachtete druckinduzierte magnetische HM-LM-Übergang in verschiedene Invar-Legierungen zeigen einen unscharfen Übergang [59–61].

Die vorgeschlagenen nichtkollinearen Spinstrukturen für Invar-Legierungen finden aber bisher keine experimentelle Unterstützung. Von Dumpich et al. hergestellte $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ -Schichten zeigen zwar eine verschwindend kleine thermische Ausdehnung, jedoch keine Abweichung der Momente von der Slater-Pauling-Kurve, was auf das Fehlen antiferromagnetischer Beimischungen bzw. nichtkollinearer Spinstrukturen hindeutet. Zudem ist Invar-Verhalten auch in kollinearen Ferromagneten wie $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$ zu finden [43–49]. Neue Experimente mit polarisierter Neutronenstreuung an Einkristall- $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ -Legierungen liefern auch keine Hinweise auf Nichtkollinearitäten [86–88]. Aufgrund des kontinuierlichen Übergangs von kollinearer Spinstruktur zu nichtkollinearen Spinstrukturen sollte die physikalischen Eigenschaften wie z.B. Kompressionsmodul von Invar-Legierungen eine kontinuierliche Druckabhängigkeit zeigen. Durch neue Ultraschallgeschwindigkeitsmessungen unter Druck haben Decremps et al. [89] die Druckabhängigkeit des Kompressionsmoduls von $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$ untersucht und gefunden, dass die Druckabhängigkeit des Kompressionsmoduls von $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$ bei niedrigeren Drücken kleiner als bei hohen Drücken ist. Man beobachtet eine abrupte Änderung bei 3.1 GPa, was wieder auf dem 2γ -Modell basierende HM-LM-Bild hindeutet.

Einer der Hauptkritikpunkte an der hier diskutierten theoretischen Modellvorstellungen ist, dass sie einen Hinweis auf die mikroskopischen Ursachen für den Invar- bzw. anti-Invar-Effekt nicht liefern. Andererseits können die experimentell beobachteten Anomalien von elastischen Konstanten bzw. Kompressionsmodul durch die Bandstrukturrechnungen nicht erklärt werden. Allerdings gibt es genug experimentelle Beweis für die Koexistenz von HM-, LM oder NM-Zustand in Invar- oder anti-Invar-Legierungen. Das stellt eine Basis für die mikroskopische Erklärung des Invar- bzw. anti-Invar-Effekts zur Verfügung.

2.2.3 Mikroskopische Deutung des Invar-Effektes

Mit Hilfe von MVI kann das anomale Verhalten von Invar- und anti-Invar-Legierungen verstanden werden. Trotzdem bleiben die mikroskopischen Ursachen für MVI unklar. Auf der Basis von quantenchemischen Molekularorbitalrechnungen für kleine FeNi-Cluster gaben Kaspar und Salahub [90] die thermische Anregung von Elektronen aus

anti-bindenden Majoritätsspinniveaus in nichtbindende Minoritätsspinorbitale als Ursache des Invar-Effektes an. Später haben Entel et al. [91] gezeigt, dass dieser Ladungstransfer auch für eine bulk Fe_3Ni -Legierung gültig sein kann. Sie haben gefunden, dass der Übergang vom LM- in den HM-Zustand stark mit dem elektronischen Ladungstransfer zwischen den Zuständen mit e_g - und t_{2g} -Symmetrie verbunden ist. In Abbildung 2.15 wird die elektronische Ladungsverteilung der d-Elektronen in den e_g - und t_{2g} -Orbitalen schematisch dargestellt [91]. Da die Ladungsdichten der e_g -Orbitale in $[100]$ -Richtung maximal sind, bilden die e_g -Orbitale im fcc-Gitter eine π -Bindung. Die maximalen Ladungsdichten von t_{2g} -Orbitalen liegen in $[110]$ -Richtung und bilden daher im fcc-Gitter eine σ -Bindung aus. Da die t_{2g} -Orbitale im Vergleich zu den e_g -Orbitalen die stärkeren Bindungen bilden, bestehen die Zustandsdichten der t_{2g} -Orbitale aus anti-bindenden und bindenden-Zuständen, während die Zustandsdichten der e_g -Orbitale aus nichtbindenden Zuständen bestehen.

Abbildung 2.16a zeigt die Besetzung der beide Orbitale zusammen mit der berechneten Gesamtenergie für Fe_3Ni in Abhängigkeit vom Wigner-Seitz-Radius. Man beobachtet eine Zunahme der Besetzung der t_{2g} Zustände und gleichzeitig eine Reduzierung der Besetzung der e_g -Zustände bei $r_{WS} = 2.55 \text{ au}$, wo die LM- und HM-Zustände einander überlappen. Wie man in Abbildung 2.16b sieht, kreuzen sich die Zustände mit verschiedenem Bindungscharakter im eingekreisten Bereich an der Fermikante. Ein an-

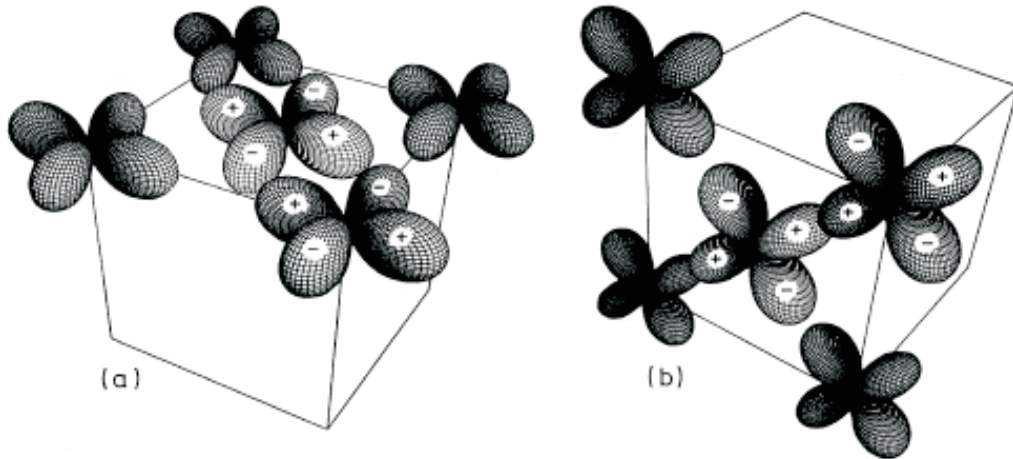


Abb. 2.15: Elektronische Ladungsverteilung (a) bei e_g und (b) bei t_{2g} -Orbitalen im fcc-Gitter nach [91]. Die +/- Zeichen zeigen das Vorzeichen der Wellenfunktionen an. Da die t_{2g} -Orbitale den größeren Überlapp der Wellenfunktionen hat als die e_g -Orbitale, bilden sie stärkere Bindungen aus.

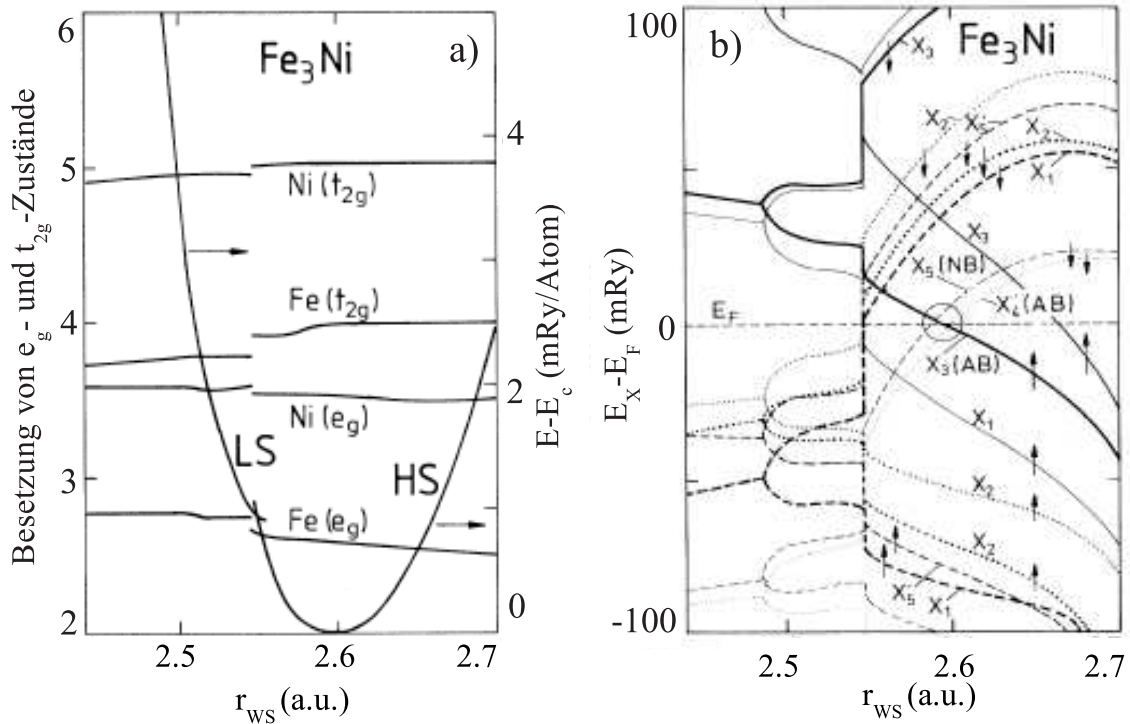


Abb. 2.16: a) Theoretisch berechnete Besetzung der Orbitalzustände mit e_g - und t_{2g} -Symmetrie und Gesamtenergie in Abhängigkeit vom Wigner-Seitz-Radius r_{WS} für Fe_3Ni [91]. b) Die Energie-Eigenwerte der e_g - und t_{2g} -Zustände am X-Punkt in der Brillouinzone in Abhängigkeit vom Volumen. Gepunktete Linien entsprechen den e_g -Eigenwerten und gestrichelte Linien den t_{2g} -Eigenwerten. Der Kreis zeichnet den Bereich im Grundzustand, wo sich antibindende Majoritätsbänder (X_3) und antibindende (X_4') und nichtbindende (X_5) Minoritätsbänder an der Fermikante kreuzen.

tibindender Majoritäts-Spin-Zustand (X_3) liegt direkt unterhalb der Fermi-Kante und ist daher voll besetzt. Genau an der Fermi-Kante liegt ein antibindender Minoritäts-Spin-Zustand (X_4') und etwas oberhalb der Fermi-Kante ein unbesetzter nichtbindender Minoritäts-Spin-Zustand (X_5).

Da t_{2g} - und e_g -Zustände mit verschiedenem Bindungscharakter in enger Nachbarschaft zur Fermienergie liegen, wird bei einer Temperaturerhöhung ein Ladungstransfer zwischen den Zuständen möglich. Bei Invar-Systemen werden Ladungsträger von antibindenden t_{2g} -Majoritätszuständen mit zunehmender Temperatur in nichtbindende e_g -Minoritätszuständen transferiert. Das führt zu einer Volumenverkleinerung und erklärt die kleine thermische Ausdehnung von diesen Legierungen. In anti-Invar-Legierungen findet genau der entgegengesetzte Ladungstransfer statt, d.h. es werden die nichtbindende e_g -Zustände entvölkert. Die zunehmende Besetzung von antibindenden t_{2g} -Zuständen

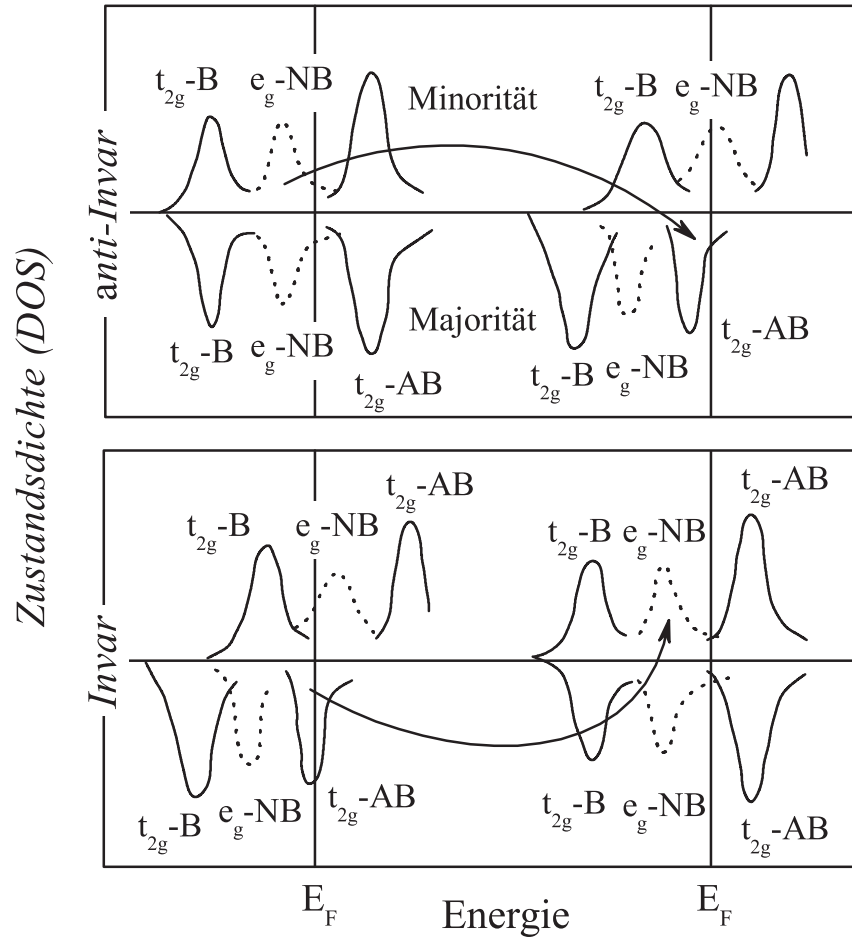


Abb. 2.17: Schematische Darstellung der Besetzungsänderung der spinaufgespaltenen elektronischen Zustandsdichten in Anti-invar und Invar. Pfeile zeigen die Besetzungsänderungen mit zunehmender Temperatur. Die Abbildung ist der Dissertation von Gehrman entnommen [8].

führt zu der erhöhten thermischen Ausdehnung bei anti-Invar-Legierungen. In Abbildung 2.17 sind die spinaufgespaltenen Zustandsdichten der t_{2g} - und der e_g -Zustände und die Besetzungsänderung dieser Zustände für anti-Invar- (a und b) und für Invar-Legierungen (c und d) schematisch dargestellt [8].

Die thermische Besetzung von e_g - und t_{2g} Orbitalen in Invar-Systemen wurde von Brown et. al [92,93] auf der Basis von Experimenten mit polarisierter Neutronenstreuung an $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ und $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$ experimentell diskutiert. Die Autoren fanden, dass der Bruchteil von ungepaarten Elektronen mit e_g -Symmetrie ungefähr 47 % beträgt. Dieser aber ändert sich mit der Temperatur in einem Temperaturbereich von 100 bis 600 K nicht, was mit dem theoretisch erwarteten Ladungstransfer von e_g - zu t_{2g} -Orbitalen

inkompatibel ist.

Andererseits kann die in Abb. 2.13 dargestellten Ergebnisse von Neutronenstreuexperimenten von FeNi- und FeNiMnC anti-Invar-Legierungen $t_{2g} \rightleftharpoons e_g$ -Szenario bestätigen. Das Ansteigen des magnetischen Momentes mit zunehmender Temperatur kann durch eine $e_g \rightarrow t_{2g}$ Ladungstransfer erklärt werden. Weiterhin im Rahmen dieser Theorie ist es nicht notwendig, die Differenz zwischen stark und schwache itinerant FM-Invar zu betrachten.

2.2.4 Zusammenfassung

In dieser Kapitel wurde heutige Zustand des Invar-Problems gegeben. Erstens wurden ein Überblick über die physikalische Eigenschaften wie z.B. thermische Ausdehnung, elastische Konstanten oder magnetische Eigenschaften verschiedener Invar-Legierungen gegeben. Danach wurden die verschiedene Modelle und Methode zur Erklärung des Invar-Effekts eingegangen. Ein großer Nachteil der bislang veröffentlichten ab initio Gesamtenergierechnungen zum Invar-Legierungen ist, daß sie dessen Materialeigenschaften lediglich bei $T=0$ beschreiben können. Die theoretische Beschreibung der MVI für $T > 0$ ist nach wie vor Problematisch. Eine Übertragung der Ergebnisse von theoretischen Untersuchungen auf endliche Temperaturen ergaben bis jetzt mit den Experimentellen Ergebnissen keine guten Übereinstimmungen [33,82,94].

Um eine vollständige Erklärung des Invar-Effekts zu erhalten wurden daher weitere experimentelle und theoretische Untersuchungen von verschiedener Invar bzw. anti-Invar-Legierungen erforderlich. Dabei können die experimentelle und theoretische Untersuchungen von MVI in Fe_3C eine entscheidene Rolle spielen, da Fe_3C nur eine Metallische Anteil, nämlich Fe hat.

3. Grundlagen des magnetischen Zirkular-Röntgendiffraktionismus

Der Begriff des Dichroismus bedeutet allgemein eine Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten eines Körpers von der Polarisierung des einfallenden Lichts. Dieser Effekt ist für sichtbares Licht schon seit mehr als 150 Jahren bekannt. Im Jahr 1846 beobachtete Faraday [95] beim Durchgang von linear polarisiertem Licht durch ein magnetisches Material eine Veränderung des Polarisationsvektors. Ein ähnlicher Effekt wurde später für reflektiertes Licht von Kerr gefunden [96]. Der Magneto-optische-Effekt im Bereich von Röntgenabsorptionskanten wurde erst Anfang dieses Jahrhunderts durch experimentelle Untersuchung der Absorption von Röntgenstrahlung einer magnetischen Fe-Folie untersucht [97,98]. Erskin und Stern [99] haben die Absorption des polarisierten Lichts an der $M_{3,2}$ -Kante von Ni in Bandstrukturechnungen untersucht und gefunden, dass das Absorptionsvermögen von der Richtung der Polarisierung des Lichts relativ zur Magnetisierungsrichtung des absorbierenden Materials abhängt. Nach ihrer theoretischen Vorhersage wurde magnetischer Zirkular-Röntgendiffraktionismus zum ersten Mal 1987 von Schütz et al. [100] im harten Röntgenbereich an der Fe-K-Kante beobachtet. Der gleiche Effekt wurde im weichen Röntgenbereich an den Nickel- $L_{2,3}$ -Kanten 1990 von Chen et al. [101] gefunden.

Heute werden eine Vielzahl verschiedener experimenteller Methoden auf der Basis magneto-optischer Effekte wie z. B. Faraday- [102] und Kerr-Effekt [103] oder magnetischer linearer-Röntgendiffraktionismus (XMLD) [104] und magnetischer zirkular-Röntgendiffraktionismus in der Röntgen-Absorption [100,101,105,106] oder Emission [107] verwendet, um magnetische Materialien zu untersuchen. Eine Übersicht über die verschiedenen Effekte ist in [108] zu finden.

3.1 Röntgenabsorption und Berechnung des Röntgenabsorptionsquerschnitts

Bei der Absorption des Röntgenlichts im Bereich der Absorptionskanten werden Elektronen aus tief liegenden Rumpfniveaus in den unbesetzten Teil des Valenzbandes oberhalb der Fermi-Energie E_F angehoben. Je nachdem zu welcher Schale (charakterisiert durch die Hauptquantenzahl n) der Ausgangszustand gehört, spricht man von K-, L-, M-, etc. Kanten. Innerhalb einer Schale unterscheidet man noch die Unterschalen (z.B. L_1 , L_2 , L_3), je nach Drehimpuls des beteiligten Rump fzustandes.

Erreicht die Photonenenergie genau den Betrag, um ein Elektron von einer energetisch tiefer liegenden Schale über das Fermi-Niveau in unbesetzte Zustände anzuregen, dann weist der Absorptionskoeffizient charakteristische Absorptionskanten mit einem sprunghaften und stufenartigen Anstieg auf.

Die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen Anfangs- $|i\rangle$ und Endzuständen $|f\rangle$ ist durch Fermi's Goldene Regel gegeben :

$$\Gamma_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | H_{int} | i \rangle|^2 \rho(E_F) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (3)$$

Hierbei ist H_{int} der Wechselwirkungsoperator zwischen dem Atom und dem Photon. $\rho(E_F)$ ist die Zustandsdichte der unbesetzten Valenzbandzustände. $\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$ sorgt dafür, dass nur Übergänge in Zustände oberhalb der Fermi-Energie erlaubt sind. Vernachlässigt man die Streu-Effekte, so erhält man für H_{int} :

$$H_{int} = -\frac{e}{mc} \vec{p} \cdot \vec{A} \quad (4)$$

Hierbei ist \vec{A} ein Vektorpotential, das das elektromagnetische Feld des Photons beschreibt. Für eine zirkular polarisierte Welle hat \vec{A} die Form:

$$\vec{A} = \frac{A_0}{2} (\hat{e}_x \pm i\hat{e}_y) e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} \quad (5)$$

Im Rahmen der Dipolnäherung erhält man die Dipolauswahlregeln für zirkular polarisiertes Licht:

$$\Delta s = 0, \Delta l = \pm 1, \Delta j = 0, \pm 1, \Delta m_j = \pm 1 \quad (6)$$

Dabei bezeichnet das Plus- und Minuszeichen links- bzw. rechts-zirkular polarisiertes Licht. Für Δm_j gilt das Pluszeichen für rechts- und das Minuszeichen für links-zirkular polarisiertes Licht. $\Delta s = 0$ bedeutet, dass kein Spin-Flip-Übergang erlaubt ist.

Diese so genannte Dipolnäherung ist zuverlässig für niedrige Photonenenergien wie z.B. $L_{2,3}$ -Kanten der $3d$ -Übergangsmetalle. Im höheren Energiebereich, wie z.B. der K-Kante der $3d$ -Übergangsmetalle ist die Dipolnäherung nicht mehr ausreichend, so dass

höhere Terme in der Entwicklung des Vektorpotentials berücksichtigt werden müssen. Die Absorptionskoeffizienten an der K-Kante wurden für verschiedene Übergangsmetalle wie Fe, Co oder Ni erfolgreich berechnet [109–114].

3.2 XMCD an der K-Kante der Übergangsmetallen

Der XMCD-Effekt für die delokalisierten Endzustände z.B. der L_2 – oder L_3 -Kante der Seltenen Erden oder der K-Kante von Übergangsmetallen ist nicht leicht zu verstehen. Bei der Absorption eines Röntgenphotons an der K-Kante eines Übergangsmetalls wird ein Elektron von einem $1s$ -Zustand in $4p$ -Zustände oberhalb der Fermi Energie E_F angehoben. Da die s -Zustände ($l=0$) kein Bahnmoment besitzen, gibt es keine Spin-Bahn-Aufspaltung für XMCD an der K-Kante als Anfangszustandseffekt nicht behandelt werden. Von großer Bedeutung für den XMCD-Effekt an der K-Kante ist daher die Spin-Bahn-Wechselwirkung an den Endzuständen, nämlich den $4p$ -Zuständen [110,111]. Diese Spin-Bahn-Wechselwirkung ist bei den $3d$ -Übergangsmetallen i.a. sehr schwach, da sie direkt zum Bahnmoment $\langle L_z \rangle$ proportional ist. Da das Bahn-Moment für $3d$ -Übergangsmetalle unterdrückt ist, gilt $\langle L_z \rangle \approx 0$ für die $3d$ -Übergangsmetalle. In der Tat, $\langle L_z \rangle$ ist zwar sehr klein, aber eben nicht Null. Es gibt daher doch Bahnmoment Beitrag zum gesamten magnetischen Moment bei den $3d$ -Übergangsmetalle. Beispielsweise ist dieser Beitrag $0.09 \mu_B$ für Fe, $0.15 \mu_B$ für Co und $0.07 \mu_B$ für Ni. Diese Werte erklären das ungefähr 100 mal geringere XMCD-Signal an der K-Kante im Vergleich zu dem Signal an der $L_{2,3}$ -Kante.

Außer von Spin-Bahn-Aufspaltung der $4p$ -Endzustände hängt der Absorptionskoeffizient eines Photons auch davon ab, ob es freie elektronische Niveaus gibt oder nicht. Wenn das Photon von einem isolierten Atom absorbiert wird, wird ein Elektron von inneren Schalen ins Kontinuum angehoben. Dieses Elektron verläßt das Atom als Elektronenwelle mit dem Wellenzahlvektor \vec{k} . Auf diese Weise entsteht das sogenannte Vor-kantensignal im Röntgenabsorptionsspektrum. Beeinflussen aber die Nachbaratome des absorbierenden Atoms diesen Absorptionprozess, kann die Photoelektronenwelle auch von den Elektronen der Nachbaratome zurückgestreut werden und so zum absorbierenden Atom wieder zurückkehren. Diese Photoelektronenwelle am Ort des absorbierenden Atoms beeinflusst die Absorptionswahrscheinlichkeit. Für die K-Kanten-Absorption der Übergangsmetalle spielen deshalb die $3d$ -Zustände der Nachbaratome eine wesentliche Rolle.

Andere theoretische Untersuchungen zum XMCD-Effekt an der K-Kante ergaben

ähnliche Ergebnisse. Brouder et al. [115,116] haben die *non-relativistic multiple scattering* Näherungsmethode benutzt, um den XMCD-Effekt an der K-Kante zu erklären. In dieser Methode werden die Valenzzustände mit einer Green Funktion beschrieben. Es wurde gefunden, dass der XMCD-Effekt an der K-Kante aus verschiedenen Beiträgen besteht. Ein Beitrag ist der so genannte Fano-Effekt (siehe Kapitel 3.3). Ein weiterer beruht auf der Spin-Polarisation des p -Zustandes. Der größte resultiert aus der Spin-Bahn-Wechselwirkung des Photoelektrons mit den p - und d -Zuständen der Nachbar Atome. Daher zeigt der XMCD-Effekt an der K-Kante eine große Empfindlichkeit von der Spin-Polarisation der $3d$ -Zustände.

Igarashi et al. [117,118] haben den XMCD-Effekt an der K-Kante mit Hilfe von Bandstrukturechnungen in der *tight binding* Näherung untersucht und gefunden, dass das Bahnmoment der $4p$ -Zustände durch das Bahnmoment des $3d$ -Zustands induziert wird und Spin-Bahn-Wechselwirkung der $3d$ -Zustände eine wichtige Rolle spielt.

Obwohl der XMCD-Effekt an der K-Kante für Übergangsmetalle nur eine indirekte Information über die $3d$ -Elektronen liefert, wurden Übergangsmetalle wie Fe, Ni und Co vielfach untersucht, da die Durchführung der Experiment an der K-Kante für Übergangsmetalle relativ einfach ist. Andererseits erhält man aus den XMCD-K-Kanten-Untersuchungen wertvolle Informationen wie z. B. die Austauschwechselwirkungskonstante von Übergangsmetallen in verschiedenen Systemen [119]. Weiterhin können Informationen über die magnetische Umgebung des absorbierenden Atoms mit Hilfe von sogenannter magnetischer EXAFS (**E**xtended **X**-Ray **A**bsorption **F**ine **S**tructure)-Spektroskopie gewonnen werden [119].

3.3 XMCD an der L-Kante der Übergangsmetallen

Im Gegensatz zur K-Kante wird der XMCD-Effekt an der L-Kante der Übergangsmetalle durch die Spin-Bahn Aufspaltung des Anfangs- $2p$ -Zustandes beeinflusst. Die erste experimentelle Untersuchung des XMCD-Effekts an der Ni-L-Kante durch Chen et al. [101] eröffnete ein neues Feld, um $3d$ -Magnetismus zu untersuchen. Der XMCD-Effekt läßt sich für die L-Kante im Rahmen eines Zwei-Stufen-Prozesses leicht verstehen [120–123].

3.3.1 Zwei-Stufen-Modell zur Erklärung des XMCD-Effekts

Als Beispiel betrachten wir die Absorption eines Photons an den $L_{2,3}$ -Kanten eines $3d$ -Übergangsmetalls. Obwohl Übergänge in den s -artigen Zuständen auch möglich sind, be-

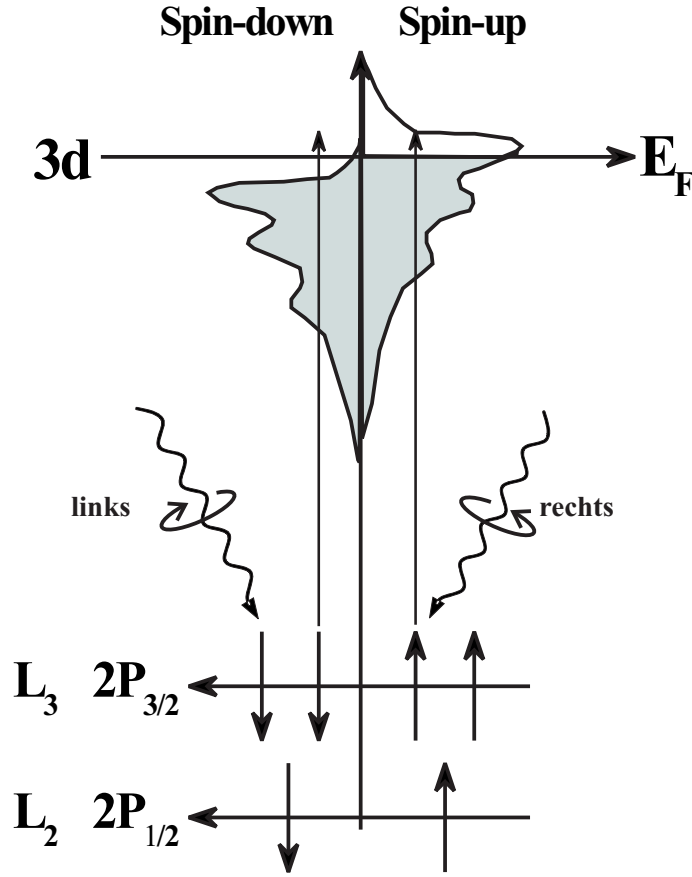


Abb. 3.1: Absorption eines rechts- und linkszirkular polarisierten Photons in den Spin-orbit aufgespaltenen $2p_{3/2}$ und $2p_{1/2}$ -Rumpfniveaus.

trachten wir hier nur $2p \rightarrow 3d$ -Anregungen, da die Übergänge in den s-artigen Zustände sehr schwach sind [124].

In Abbildung 3.1 ist die Absorption eines links- bzw. rechts-polarisierten Photons an den $L_{2,3}$ -Kanten schematisch dargestellt. Aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung ist das $2p$ -Niveau in eine $2p_{3/2}$ (L_3 -Kante) und eine $2p_{1/2}$ (L_2 -Kante) aufgespalten. In einem ersten Schritt erfolgt die Absorption eines zirkular polarisierten Photons an dem $2p$ -Rumpfniveaustand. Das rechts- und linkszirkular polarisierte Photon besitzt einen Bahndrehimpuls $+\hbar$ bzw. $-\hbar$. Bei der Absorption eines rechts- bzw. links-zirkular polarisierten Photons wird der Drehimpuls des Photons auf das Photoelektron übertragen [123]. Aufgrund dieses Fano-Effekts [125] werden für den Fall der Absorption eines rechtszirkular polarisierten Photons an der L_3 -Kante mehr spin-up-Photoelektronen emittiert,

da die Übergangswahrscheinlichkeit maximal ist, wenn \vec{l} , \vec{s} , und $+\hbar$ parallel sind. Andererseits werden mehr spin-down-Photoelektronen an der L_2 -Kante für rechtszirkular polarisierte Photonen emittiert. In Abbildung 3.2 ist diese Spinpolarisation bei Absorption eines rechtszirkular polarisierten Photons an der L_3 - und L_2 -Kante schematisch dargestellt. Mit Hilfe von Clebsch-Gordon-Koeffizienten findet man bei der Absorption eines rechts-zirkular polarisierten Photons eine Übergangswahrscheinlichkeit von 62.5 % für spin-up und von 37.5 % für spin-down-Elektronen für die L_3 -Kante, während für die L_2 -Kante Werte von 25 % für spin-up- und von 75 % für spin-down-Elektronen gelten. Da links polarisierte Photonen einen entgegengesetzten Drehimpuls besitzen, wird die Übergangswahrscheinlichkeit von spin-up- und spin-down-Elektronen bei der Absorption der linkszirkular polarisierten Photonen auch entgegengesetzt sein.

In dem zweiten Schritt kann die $3d$ -Valenzschale als Spindetektor für den Spin des Photoelektrons angesehen werden. Aufgrund der Austauschwechselwirkung sind die spin-up- und spin-down-Bänder gegeneinander verschoben. Nach Dipolauswahlregeln kann ein Photoelektron mit spin-down (spin-up) nur in freien Zustände im spin-down-(spin-up)- $3d$ -Band angehoben werden. Daher werden die freien Zustände im spin-down-Band bei Absorption links-(rechts-)zirkular polarisierten Photons an der $L_2 - (L_3-)$ Kante bevölkert. Bei einem Absorptionsprozess eines Photons im Festkörper ist der Photonen-Absorptionsquerschnitt bzw. Absorptionskoeffizient nach Fermis Goldenen Regel proportional zu Dichte der freien Zustände oberhalb der Fermienergie E_F . Da es mehr freie Zustände im spin-down- als in den spin-up-Band gibt, ist der Absorptionskoeffizient für rechtszirkular polarisiertes Licht größer als für links-zirkular polarisiertes Licht. Auf diese Weise können Informationen über die Anzahl der spin-up- und spin-down-Löcher in der Valenzschale und so über das magnetische Spinmoment der untersuchten Materie gewonnen werden.

Hat die d -Valenzschale einen Bahndrehimpuls, so dient das Valenzband als Bahndrehmomentdetektor für die Photoelektronen. Nach Dipolauswahlregeln und Bahndrehimpulserhaltung können rechts-(links-)zirkular polarisierte Photonen Übergänge mit $\Delta m_l = +1(-1)$ machen. Da die Zustände mit $\pm m_l$ im Valenzzustand ungleich besetzt sind, wird sich ein Unterschied für die Absorption von Photonen entgegengesetzter Polarisation ergeben.

Der in Abbildung 3.1 dargestellte Zwei-Stufen-Prozess vereinfacht den Absorptionsprozess natürlich zu stark im Vergleich zu dem Abschnitt 3.1 diskutierten Prozess. Im Rahmen dieses Modells sind allerdings die wesentlichen Elemente des XMCD Effektes bereits enthalten. Aufgrund der charakteristischen Bindungsenergien der Atome ist

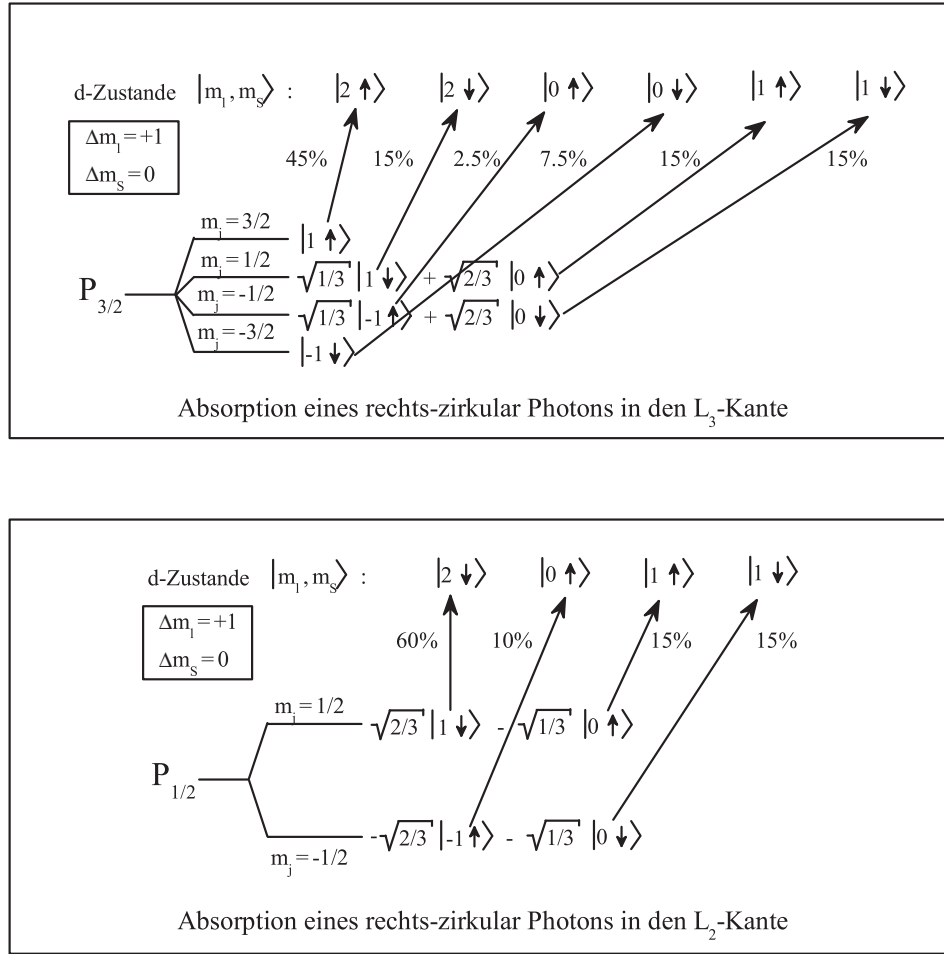


Abb. 3.2: Absorption eines rechts-zirkular polarisierten Photons aus einem $2p_{3/2}$ bzw. $2p_{1/2}$ -Rumpfniveau. Die Zahlen neben den Pfeilen zeigen die Übergangswahrscheinlichkeit von spin-up oder spin-down-Elektronen in den 3d-Zustände.

XMCD eine elementspezifische Methode, die die Möglichkeit bietet, die Eigenschaften einer Komponente in heterogenen Systemen, wie z. B. den Dünneschicht-Systemen, zu untersuchen. Zusammen mit den Summenregeln, die wir im folgenden diskutieren, ist XMCD heutzutage ein wichtiges experimentelles Werkzeug zur Untersuchung magnetischer Eigenschaften.

3.3.2 Summenregeln

Eine quantitative Beschreibung von XMCD-Spektren erfolgte Anfang der neunziger Jahre durch Thole et al. [126] und Carra et al. [127]. Sie haben XMCD-Summenregeln

entwickelt, mit denen quantitative Informationen über die Erwartungswerte des Spins $\langle S_z \rangle$ und des Bahndrehimpulses $\langle L_z \rangle$ gewonnen werden können.

Für einen allgemeinen Übergang aus einem Rumpfniveaustand mit Bahndrehimpuls c in einen Valenzzustand mit Bahndrehimpuls l mit n Elektronen lauten die XMCD-Summenregeln:

$$\frac{\int (I_{c+1/2}^{-1} - I_{c+1/2}^{+1}) d\omega + \int (I_{c-1/2}^{-1} - I_{c-1/2}^{+1}) d\omega}{\int (I_{c+1/2}^{-1} - I_{c+1/2}^{+1} + I_{c+1/2}^0) d\omega + \int (I_{c-1/2}^{-1} - I_{c-1/2}^{+1} + I_{c-1/2}^0) d\omega} = \frac{l(l+1) - c(c+1) + 2}{2l(l+1)[2(2l+1) - n]} \langle L_z \rangle \quad (7)$$

und

$$\frac{\int (I_{c+1/2}^{-1} - I_{c+1/2}^{+1}) d\omega - \frac{c+1}{c} \int (I_{c-1/2}^{-1} - I_{c-1/2}^{+1}) d\omega}{\int (I_{c+1/2}^{-1} - I_{c+1/2}^{+1} + I_{c+1/2}^0) d\omega + \int (I_{c-1/2}^{-1} - I_{c-1/2}^{+1} + I_{c-1/2}^0) d\omega} = A(c, n, l) \langle S_z \rangle + C(c, l, n) \langle T_z \rangle \quad (8)$$

Dabei sind $A(c, n, l)$ und $C(c, l, n)$ durch

$$A(c, n, l) = \frac{l(l+1) - c(c+1) - 2}{3c[2(2l+1) - n]} \quad (9)$$

und

$$C(c, n, l) = \frac{l(l+1)[l(l+1) + 2c(c+1) + 4] - 3(c-1)^2(c+2)^2}{6cl(l+1)[2(2l+1) - n]} \quad (10)$$

gegeben. c und l sind die Bahndrehimpulsquantenzahlen des Rumpfniveau- bzw. Valenzzustandes. $c+1/2$ und $c-1/2$ bestimmen das Spin-Bahn aufgespaltene Rumpfniveau. Die Zeichen $-1, +1$ und 0 bezeichnen links-, rechts- und linearpolarisierte Photonen. Die integrierten Größen I^{-1}, I^{+1} und I^0 bezeichnen die mit links-, rechts- und linearpolarisiertem Licht aufgenommenen Absorptionsspektren, wobei der Polarisationsvektor antiparallel bzw. parallel zur Magnetisierungs \vec{M} steht.

Der Term $\langle T_z \rangle$ in der Gleichung 8 ist der Erwartungswert des magnetischen Dipoloperators \vec{T} :

$$\vec{T} = \vec{S} - 3\hat{r}(\hat{r} \cdot \vec{S}) \quad (11)$$

Der magnetische Dipol-Operator ist ein Maß für die Anisotropie der Spinverteilung, die entweder durch Spin-Bahn-Wechselwirkung oder durch Kristalldefekte verursacht wird [121]. Für die meisten Systeme mit kubischer Symmetrie kann dieser Term vernachlässigt werden.

$\langle L_z \rangle$, $\langle S_z \rangle$ und $\langle T_z \rangle$ sind direkt mit den magnetischen Momenten verknüpft:

$$m_L = -\frac{\mu_B}{\hbar} \langle L_z \rangle, \quad m_s = -\frac{2\mu_B}{\hbar} \langle S_z \rangle, \quad m_T = +\frac{\mu_B}{\hbar} \langle T_z \rangle \quad (12)$$

So kann man mit Hilfe der XMCD-Summenregeln die elementspezifischen Spin- bzw. Bahn-Momente getrennt bestimmen.

Als Beispiel betrachten wir den $L_{3,2}$ -Übergang von 3d-Metallen. Aufgrund der Erhaltung des Bahndrehimpulses ist ein Übergang aus dem p -Rumpfniveaustand in den Valenzzustand mit $l=c+1$ und $l=c-1$ erlaubt. Da der $p(c=1) \rightarrow s(l=0)$ -Übergang ungefähr 50 mal schwächer als der $p(c=1) \rightarrow d(l=2)$ Übergang ist [124], kann der $p \rightarrow s$ Übergang vernachlässigt werden. So erhält man aus Gleichung (7) und (8) für die $2p \rightarrow 3d$ -Anregungen ($c=1$, $l=2$ $j_+=L_3$ und $j_-=L_2$) den Erwartungswert des Bahndrehimpulses

$$\langle L_z \rangle = 2n_h \frac{\int_{L_3+L_2} (I^{-1} - I^{+1}) dE}{\int_{L_3+L_2} (I^{-1} + I^{+1} + I^0) dE} \quad (13)$$

und des Spindrehimpulses und Dipol-Operators

$$\langle S_z \rangle + \frac{7}{2} \langle T_z \rangle = \frac{3}{2} n_h \frac{\int_{L_3} (I^{-1} - I^{+1}) dE - 2 \int_{L_2} (I^{-1} - I^{+1}) dE}{\int_{L_3+L_2} (I^{-1} + I^{+1} + I^0) dE} \quad (14)$$

Hier bezeichnet n_h die Anzahl der unbesetzten Zustände im 3d-Valenzzustand und wird durch $n_h=2(2l+1)$ -n gegeben.

Vernachlässigt man den Beitrag $\frac{7}{2} \langle T_z \rangle$ zum Spinmoment, so erhält man ein Gesamtmoment

$$m_{gesamt} = m_s + m_l \approx \frac{\mu_B}{\hbar} n_h \frac{5 \int_{L_3} (I^{-1} - I^{+1}) dE - 4 \int_{L_2} (I^{-1} - I^{+1}) dE}{\int_{L_3+L_2} (I^{-1} + I^0 + I^{+1}) dE} \quad (15)$$

Die in den XMCD-Summenregeln (Gleichung 13 und 14) auftretenden Integrale entsprechen den Flächen unter den Absorptionsspektren bzw. den Differenzen der Absorptionsspektren, die mit rechts- und linkszirkular polarisiertem Licht aufgenommen wurden (siehe Abbildung 3.3):

$$A = \int_{L_3} (I^{-1} - I^{+1}) dE, \quad B = \int_{L_2} (I^{-1} - I^{+1}) dE, \quad A_{iso} = \int_{L_3+L_2} (I^{-1} + I^{+1} + I^0) dE \quad (16)$$

So erhält man für den Erwartungswert von Spin- und Bahndrehimpuls

$$\langle L_z \rangle = \frac{A + B}{A_{iso}} \quad (17)$$

$$\langle S_z \rangle + \frac{7}{2} \langle T_z \rangle = \frac{A - 2B}{A_{iso}} \quad (18)$$

Bei der Berechnung dieser Flächen treten Schwierigkeiten auf, die zu einer Ungenauigkeit der experimentell bestimmten Spin- und Bahnmomente führen können. Zum Beispiel sollen $2p \rightarrow 4s$ -Übergänge berücksichtigt werden, die bei der Ableitung der XMCD-Summenregeln vernachlässigt werden. Trotz schwacher Beiträge der $2p \rightarrow 4s$ Übergänge zur gesamten Intensität muss dieser Beitrag vom gesamten Spektrum abgezogen werden. Dies erfolgt mit einer Stufenfunktion [128] wie in Abbildung 3.3 mit einer gestrichelten Kurve dargestellt. Die Höhe dieser Stufe an der L_3 -Kante ist doppelt so hoch wie die an der L_2 -Kante, da der $p_{3/2}$ -Zustand doppelt so viele Elektronen wie der $p_{1/2}$ -Zustand besitzt.

Eine weitere Schwierigkeit besteht darin, die zur L_3 - und L_2 -Kante gehörenden Anteile des Spektrums voneinander zu trennen. Wenn die Spin-Bahn-Aufspaltung der $2p$ -Rumpfniveaustände klein ist, liegen die beiden Kanten energetisch sehr nah beieinander, was dann eine Trennung der beiden Kanten und eine Wahl der Integralgrenze in Gleichung 7 und 8 problematisch machen kann. Dies ist am Ende für viele der $3d$ -Übergangsmetallenreihen der Fall [129].

Die Anwendung der XMCD-Summenregeln erfordert die Integration des isotropischen Spektrums $I^{-1} + I^0 + I^{+1}$. Da die experimentellen Messung des isotropischen Spektrums

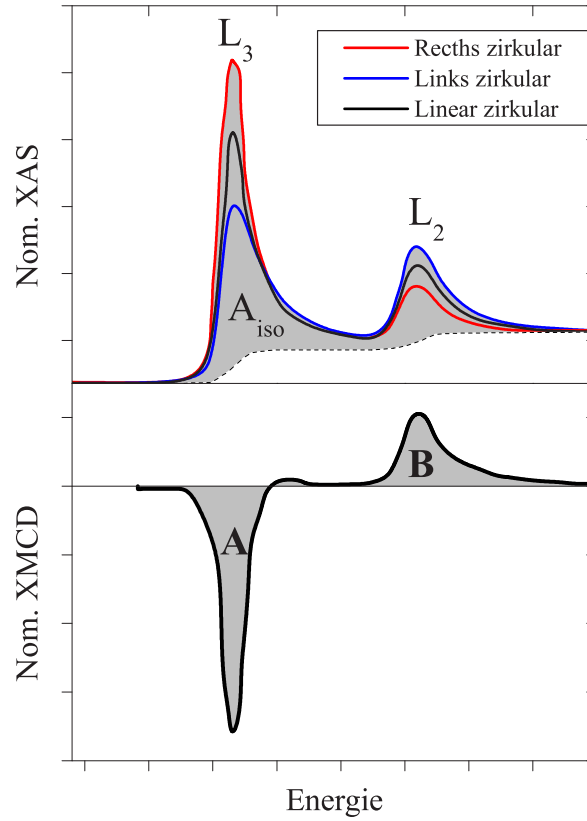


Abb. 3.3: a) Absorptionsspektren an der L_3 und L_2 -Kante eines Übergangsmetalls für rechts- bzw. linkspolarisiertes Röntgenlicht. Die stufenartige gestrichelte Kurve zeigt die Stufen-Funktion, die benutzt wird, um den Beitrag der $2p \rightarrow 4s$ -Übergänge von den Gesamtespektren abzuziehen. b) Die aus Absorptionsspektren erhalten XMCD-Spektren an der L_3 und L_2 -Kante eines Übergangsmetalls

sehr schwierig ist, verwendet man stattdessen eine Summe der links- bzw. rechts-zirkular polarisierte Photonen gemessenen Spektren [130]:

$$I^o = (I^{+1} + I^{-1})/2 \quad (19)$$

Neben diesen Schwierigkeiten ist die Anzahl der Löcher in der Valenzschale für viele Systeme nicht genau bekannt. Man verwendet üblicherweise theoretisch berechnete Werte für n_h .

Um aus den Summenregeln ein magnetisches Moment zu berechnen, braucht man die Größen des magnetischen Dipol-Terms $\langle T_z \rangle$, die experimentell nicht bekannt sind. Wie schon erwähnt wurde, kann $\langle T_z \rangle$ für viele Systeme, die eine schwache Spin-Bahn-

Kopplung wie sie die 3d-Übergangsmetalle haben, vernachlässigt werden. Dieser Term liefert aber einen größeren Beitrag zum Spin-Moment für 4f-Metalle. Stöhr und König [106] haben gezeigt, dass die Summe von drei Komponenten von $\langle T_z \rangle$ entlang der drei kartesischen Raumrichtungen null ist :

$$\langle T_x \rangle + \langle T_y \rangle + \langle T_z \rangle = 0 \quad (20)$$

Daher haben sie ein experimentelles Verfahren vorgeschlagen, um die Größen von $\langle T_z \rangle$ zu bestimmen: Misst man drei XMCD-Spektren für die Magnetisierung jeweils in den drei kartesischen Raumrichtungen, so können die Größe von $\langle S_z \rangle$ und das Spin-Moment unabhängig vom Wert von $\langle T_z \rangle$ berechnet werden. Mit Hilfe der XMCD-Summenregeln (Gleichung 8) und aufgrund der berechneten Größe von $\langle S_z \rangle$ kann $\langle T_z \rangle$ berechnet werden.

Der Polarisationsgrad der Synchrotronstrahlung ergibt weitere Ungenauigkeiten für das berechnete magnetische Moment und daher muss bei der Berechnung des spin- und bahnmagnetischen Moments berücksichtigt werden.

Die experimentell mit Hilfe von XMCD-Summenregeln erhaltenen Spin- und Bahnmomente für Fe und Co zeigen eine 10%ige Abweichung von den theoretisch erwarteten Werten [131]. Die oben diskutierten Fehlerquellen bei der Anwendung der XMCD-Summenregeln kann man fallen lassen, wenn man das Verhältnis von Bahn- zu Spinmomenten berechnet. So erhält man aus Gleichung 12, 13 und 14 :

$$\frac{m_l}{m_s} \approx \frac{2}{3} \frac{\int_{L_3+L_2} (I^{+1} + I^{-1}) dE}{\int_{L_3} (I^{+1} - I^{-1}) dE - 2 \int_{L_2} (I^{+1} - I^{-1}) dE} \quad (21)$$

In diesem Fall ist keine Kenntnis von n_h erforderlich. Außerdem entfallen die isotropischen Spektren und der unvollständige Polarisationsgrad der Synchrotronstrahlung. Deswegen ist die Bestimmung von m_l/m_s genauer als die getrennte Bestimmung von m_l und m_s [128].

4. Einlagerungs-(Interstitielle) Verbindungen

Viele Metalle bilden Einlagerungsmischkristalle, in denen Metalloidatome wie Bor, Stickstoff oder Kohlenstoff die leeren Zwischengitterplätze im Metallgitter besetzen, da diese Atome einen wesentlich kleineren Atomdurchmesser als die Wirtsatome haben. Die eingelagerten Atome werden auch als *interstitielle Atome* bezeichnet, Verbindungen dieser Art nennt man auch *interstitielle Verbindungen*.

Wenn man sich die Metallatome als starre Kugeln vorstellt, gibt es in kubischen bzw. hexagonal dicht gepackten Systemen zwei Typen Gitterlücken: die von 4-Metallatomen umgebenen Tetraeder- und die von 6-Metallatomen umgebenen Oktaederlücken. In Abbildung 4.1 sind die Tetraeder- und Oktaederlücken im bcc-, fcc und hcp-Gitter dargestellt.

Die fcc-Struktur besitzt pro Einheitszelle vier Oktaederlücken : drei ($12 \times 1/4 = 3$) auf den Achsmitten und eins im Würfelzentrum. Die acht Tetraederlücken befinden sich in dieser Struktur in den Mitten der Achtelwürfel. Im bcc-Gitter findet man pro Einheitszelle insgesamt sechs Oktaederlücken: drei auf den Flächenmitten und drei auf den Kantenmitten. Man findet zwölf Tetraederlücken in dieser Kristallstruktur. Bei der hexagonal dichtesten Kugelpackung findet man zwei Oktaederlücken und vier Tetra-

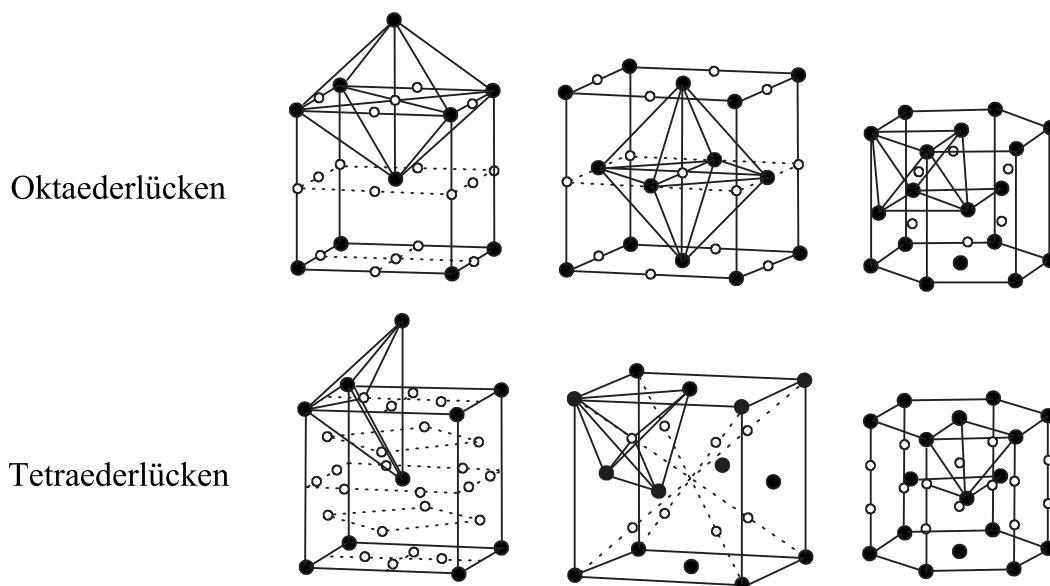


Abb. 4.1: Position der Oktaeder - und Tetraederlücken im bcc-, fcc- und hcp-Gitter [1]. Die volle- bzw. offene-Kreise bezeichnen Metallatome bzw. Gitterlücken.

<i>Phasen</i>	<i>Lückentyp</i>	<i>Zahl der Lücken pro Einheitszelle (pro Metallatomen)</i>	<i>Radius der Lücke</i>	r_C/r_L	r_N/r_L
<i>bcc</i>	<i>Oktaeder</i>	6 (3)	$0.07a$	4.03	3.87
	<i>Tetraeder</i>	12 (6)	$0.13a$	2.14	2.05
<i>fcc</i>	<i>Oktaeder</i>	4 (1)	$0.41a$	1.49	1.43
	<i>Tetraeder</i>	8 (2)	$1.15a$	2.71	2.61

Tab. 4.1: Übersicht über die Geometrie der Zwischengitterplätze. a ist die Gitterkonstante von fcc- bzw. bcc-Gittern. Als Beispiel werden hier Radien der Lücken für Fe-C- und Fe-N-Einlagerungslegierungen gegeben. Radien der C- und N-Atome bei kovalenter Bindung: $r_C=0.077$ nm, $r_N=0.074$ nm [1].

ederlücken. Die Oktaederlücken liegen in Ebenen auf halbem Weg zwischen zwei Atom-schichten, während die Tetraederlücken in Ebenen auf halbem Weg zwischen den Atomen liegen. Die Größe der Lückenvolumina sind in einem Metallgitter aus den geometrischen Gegebenheiten leicht zu berechnen. In Tabelle 4.1 wird eine Übersicht über die Zwischengitterplätze im fcc- und bcc-Metallgitter gegeben. Im bcc- und fcc-Gitter bietet die Tetraederlücke ein relativ größeres Volumen als das der Oktaederlücke.

Wenn ein Metalloidatom einen Zwischengitterplatz besetzt, bewirkt das eine Gitter-aufweiterung. Dadurch wird die Besetzungswahrscheinlichkeit benachbarter Zwischengit-terplätze vermindert. Daher bleibt die Löslichkeit von Metalloidatomen in einem Wirts-gitter immer unter dem theoretisch maximal möglichen Wert. Die chemische Bindung zwischen Metall und Metalloiden spielt auch eine wichtige Rolle. Da die p -Elektronen von Metalloiden mit dem $3d$ -Band des Metalls hybridisieren können [10,13], nimmt die Löslichkeit von Metalloiden in den Metallgitter mit zunehmender Auffüllung des $3d$ -Bands stark ab [1].

4.1 Physikalische Eigenschaften von Fe_3C

4.1.1 Kristallstruktur

Fe_3C hat eine orthorhombische Kristallstruktur (Raum-Gruppe $Pnma$). Diese Kristall-struktur kann als eine hexagonal dichtest gepackte Anordnung von Fe-Atomen ver-

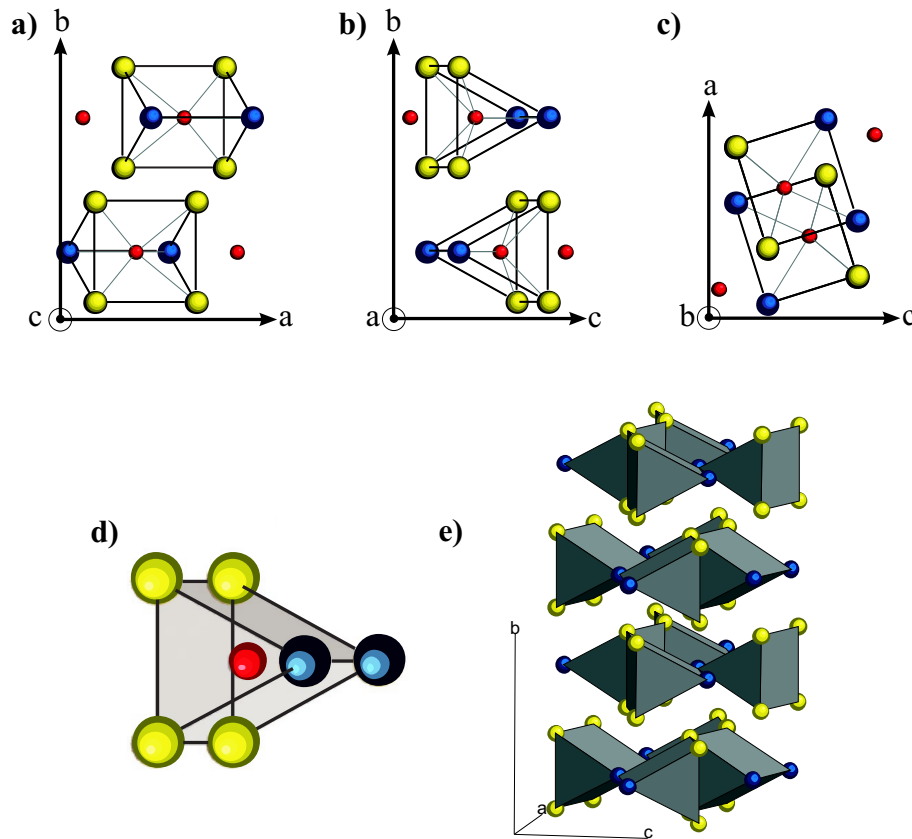


Abb. 4.2: a-c) (001), (100) und (010) Projektionen von Kristallstruktur der Fe₃C-Legierung. Die gelben bzw. blauen Kugeln zeigen FeI- bzw. FeII-Plätze, die roten Kugeln bezeichnen C-Atome. Die Gitterkonstanten sind maßstabsgerecht. d) Die schematische Darstellung der lokalen Umgebung eines C-Atoms zeigt eine dreiseitige prismatische Koordination durch 6-Fe-Atomen. e) Aus diesen Prismen entstehen Schichten und diese Schichten sind zickzackförmig senkrecht zur c-Achse gestapelt. Die C-Atome werden in dieser Abbildung nicht gezeigt. Die Größenverhältnisse der Ionen sind nicht maßstabsgerecht.

standen werden. In diesen Anordnung nehmen die C-Atome interstitielle Positionen ein. [5,132–142]. In Abbildung 4.2a-c sind die (001), (100) bzw. (010)-Projektion der Kristallstruktur von Fe₃C schematisch dargestellt. Fe-Atome haben in den analogen Ebenen nicht den gleichen Abstand zum nächsten Kohlenstoffatom und besetzen daher zwei verschiedenartige Gitterplätze. Ein Eisenatom auf dem FeI-Platz (gelbe Kugeln in Abbildung 4.2) hat 11 Eisen- und 3 Kohlenstoffnachbarn, während Eisenatome auf dem FeII-Platz (blaue Kugeln in Abbildung 4.2) 12 Eisen- und 2 Kohlenstoffnachbarn besitzt. Der mittlere Abstand zwischen FeI und C ist 0.258 nm und FeII und C 0.262 nm. Für die Abstandverhältnisse zwischen den Eisenatomen gelten folgende Beziehungen : (FeI-FeI) < (FeI-FeII) < (FeII-FeII).

Die Kohlenstoffatome sind in dieser Struktur von 6 Fe-Atomen umgeben. Diese 6 Fe-Atomen bilden ein dreiseitiges Prisma. Die lokale Umgebung des C-Atoms ist in Abbildung 4.2d schematisch dargestellt. Die Prismen sind durch gemeinsame Ecken und Kanten verbunden. So entstehen aus diesen Prismen Schichten, die senkrecht zur c-Achse gestapelt sind (Abbildung 4.2e). Diese Schichten sind durch die Anpassung an den interstitiellen Kohlenstoff zickzackförmig verzerrt, wie in Abbildung 4.2e zu erkennen ist.

Die in der Literatur angegebenen Gitterkonstanten sind [5,132–142]:

$$a = 5.08 \text{ \AA}, b = 6.74 \text{ \AA}, c = 4.53 \text{ \AA}.$$

Fe_3C zeigt keine strukturelle Umwandlung im Temperatur Bereich zwischen 4-600 K [5]. Erst oberhalb 650 K tritt eine Zersetzung von Fe_3C zu $\alpha\text{-Fe}$ und C auf. Die vollständige Zersetzung wird bei ungefähr 800 K erreicht [5]. Bei Hohen Drücken bis zu 70 GPa wurde keine Änderung in der Kristallstruktur und auch keine Zersetzung von Fe_3C beobachtet [143].

4.1.2 Magnetische Eigenschaften

Magnetisierungsmessungen und Mößbauerspektroskopische Untersuchungen zeigen, dass Fe_3C eine ferromagnetische Verbindung ist [1,14,15,10,144–146]. In der Literatur werden unterschiedliche Werte für die Curie Temperatur von Fe_3C gegeben : $T_C = 470 - 485 \text{ K}$ [1,14,15,10,144–147]. Die Sättigungsmagnetisierung bei $T = 0 \text{ K}$ ist $1.88 \mu_B$ [15,145,144,148–152]. Wegen der zwei verschiedenen Gitterplätze der Fe-Atome in der Kristallstruktur erhält man aus Mößbaueruntersuchungen zwei unterschiedliche Hyperfeinfelder und zwei unterschiedliche magnetische Momente für FeI- und FeII-Plätze [10].

Metall	x	$T < T_C$			$T > T_C$		
		$\alpha_a(K^{-1})$	$\alpha_b(K^{-1})$	$\alpha_c(K^{-1})$	$\alpha_a(K^{-1})$	$\alpha_b(K^{-1})$	$\alpha_c(K^{-1})$
Cr	0.03	$2 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$11 \cdot 10^{-6}$	$11 \cdot 10^{-6}$	$11 \cdot 10^{-6}$
Mn	0.03	$3 \cdot 10^{-6}$	$10 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$11 \cdot 10^{-6}$	$11 \cdot 10^{-6}$	$12 \cdot 10^{-6}$
Ni	0.02	$5 \cdot 10^{-6}$	$15 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	—	—	—

Tab. 4.2: Thermische Ausdehnungskoeffizient von $(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)_3\text{C}$ ($T = \text{Ni}, \text{Mn}$ und Cr)-Legierungen [153].

4.1.3 Thermische Ausdehnung

Wie in der Einleitung erwähnt, weist der thermische Ausdehnungskoeffizient α von Fe_3C eine Invartypische Temperaturabhängigkeit auf. Die in Abbildung 1.2 gegebenen Messergebnisse der thermischen Ausdehnung von Fe_3C sind an Polykristallinen ermittelt worden und zeigen daher eine Mittelung über der Kristallachse der orthorhombischen Struktur. Aus der Literatur ist aber bekannt, dass die Ausdehnung von Fe_3C anisotrop ist. Shigematsu [153] hat die Temperaturabhängigkeit der thermischen Ausdehnung von $(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)_3\text{C}$ ($\text{T} = \text{Ni}, \text{Mn}$ und Cr)-Legierungen aus Messungen der Gitterkonstanten in einem Temperaturbereich zwischen Zimmertemperatur und 650 K bestimmt. Er fand, dass die Ausdehnungskoeffizienten α im Temperaturbereich zwischen Zimmertemperatur

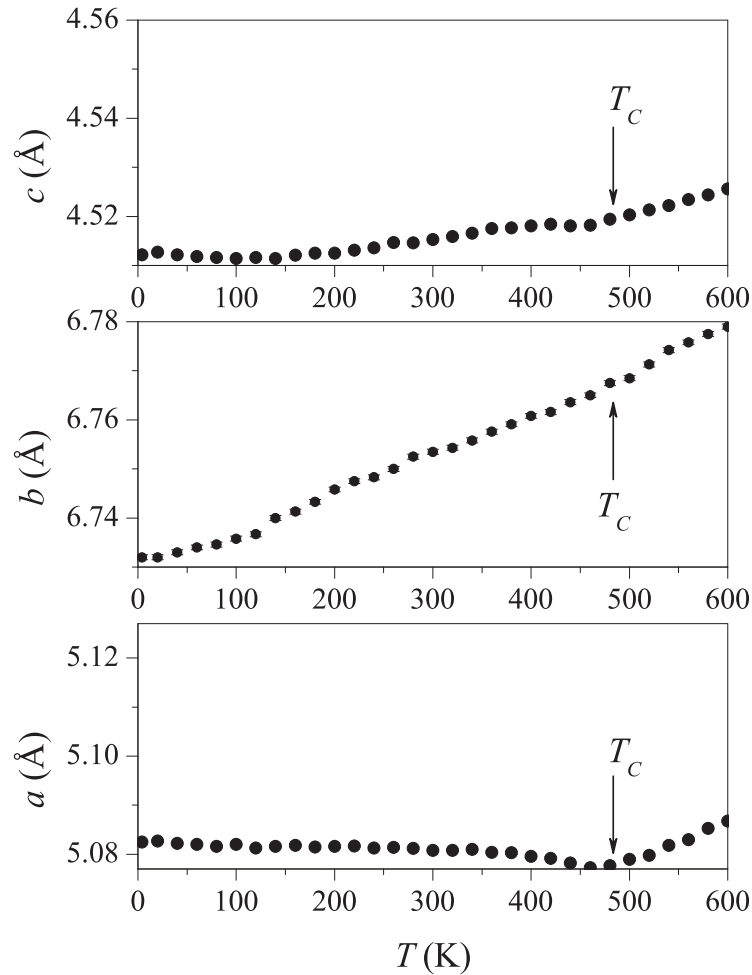


Abb. 4.3: Die Gitterkonstanten von Fe_3C in Abhängigkeit von Temperaturen zwischen 4 und 600 K. Die Pfeile zeigt die Curie-Temperatur von Fe_3C . Die Abbildung ist von [5] entnommen.

und T_C in der Richtung der a - und c -Achse sehr klein sind, während die Ausdehnungskoeffizient in der Richtung der b -Achse oberhalb und unterhalb der Curie-Temperatur gleich ist [153]. In der paramagnetischen Phase sind die Ausdehnungskoeffizienten für alle drei Richtungen etwa gleich groß. In Tabelle 4.2 werden die thermische Ausdehnungskoeffizienten von $(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)_3\text{C}$ ($\text{T} = \text{Ni}, \text{Mn}$ und Cr)-Legierungen gegeben [153].

Mit Hilfe von Neutronenstreuexperimenten haben Wood et al. ähnliche Ergebnisse im Temperaturbereich zwischen 4 und 600 K erhalten [5]. Abbildung 4.3 zeigt die Gitterkonstante von Fe_3C in Abhängigkeit von Temperaturen zwischen 4 und 600 K, die mit Hilfe von Neutronenbeugung durch Wood et al. bestimmt wurden [5]. Wie man in dieser Abbildung sieht, bleibt die Gitterkonstante a im Temperaturbereich von 4 K bis zu T_C nahezu konstant und zeigt einen Anstieg erst oberhalb T_C . Die Gitterkonstanten c und b zeigen dennoch einen kontinuierlichen Anstieg mit ansteigender Temperatur. Die Änderung der Gitterkonstante c ist mit zunehmender Temperatur aber kleiner als bei der Gitterkonstante b .

5. Experimentelles

Dieses Kapitel behandelt die experimentellen Einzelheiten, die bei der Herstellung der Fe_3C -Partikel zu beachten sind. Ebenso wird auf die Anlagen zur energiedispersiven Röntgenbeugung mit Synchrotronstrahlung im LURE und XMCD in der ESRF unter Hochdruck eingegangen.

5.1 Herstellung der Fe_3C -Partikel

Die Fe_3C -Partikel wurden im Rahmen der Diplomarbeit von Hülser mit Hilfe eines Heiß-Wand-Gasfluss-Reaktors hergestellt [154]. Der experimentelle Aufbau zur Herstellung der Fe_3C -Partikel besteht aus Strömungsreaktor, Gasdosiersystem, Gassättiger, Partikelabscheider und Pumpensystem [154]. Das Reaktorsystem wird in Abbildung 5.1 schematisch dargestellt. Es besteht aus drei konzentrischen aufgeordneten senkrechten Glasrohren durch die reaktive Komponenten fließen, und einem Rohrofen. Rohr 3 besitzt eine seitlichen Rohransatz zur Beobachtung. Durch diese Rohransatz kann auch ein CO_2 -Laserstrahl eingekoppelt werden, der im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht eingesetzt wurde.

Der Zementit tritt als Phase immer dann auf, wenn die Lösungsfähigkeit einer anderen Phase (Schmelze oder α bzw. γ -Mischkristalle) für Kohlenstoff mit sinkender Temperatur abnimmt. Zur Herstellung von Zementit sind daher insbesondere Temperaturen von über 1000 K notwendig, da Eisen bei diesen Temperaturen in der fcc-Phase vorliegt und die Löslichkeit des Kohlenstoffs im fcc-Gitter größer als im bcc-Gitter ist (siehe Abbildung 1.1a).

Zur Herstellung der Fe_3C -Partikel werden Ethylen (C_2H_4) und Eisenpentacarbonyl $\text{Fe}(\text{CO})_5$ als Precursor verwendet. Durch Rohr 1 wird die erste reaktive Komponente $\text{Fe}(\text{CO})_5$ eingeleitet. Vor der Einleitung in den Reaktor vermischt $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit zweiter Komponente (C_2H_4) und N_2 . Stickstoff wird hier als Mantelströmung benutzt. In den Rohrofen wird $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bei hohen Temperaturen in Fe und CO zersetzt, so dass freie Fe-Partikel entstehen:



Über eine katalytische Reaktion wird das Ethylen auf der Oberfläche von freie Fe-Partikel zersetzt [155–157]. Wenn Partikel heiß genug ist, kann dieses Kohlenstoff an

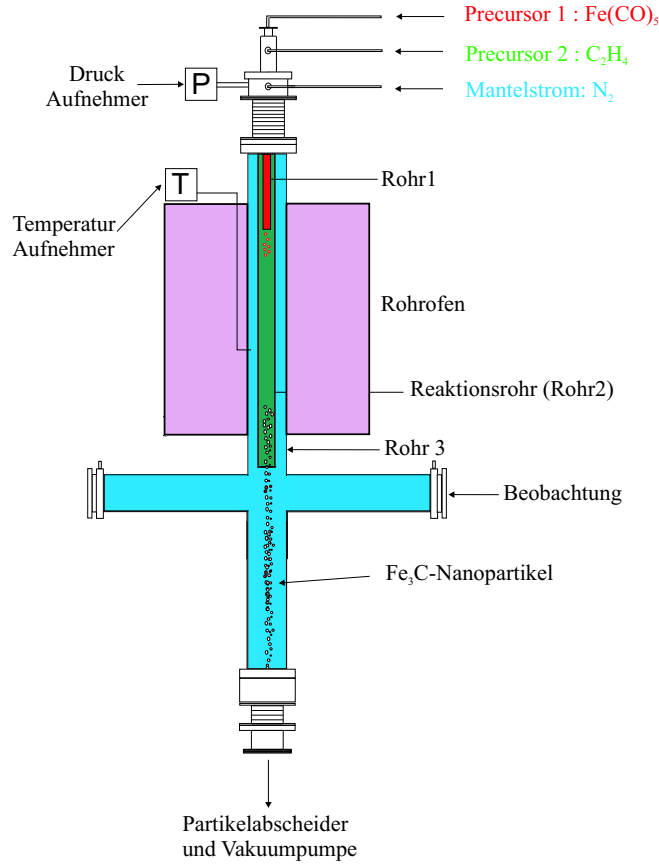
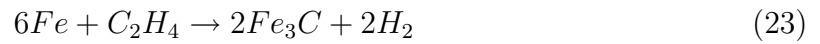


Abb. 5.1: Experimenteller Aufbau zur Herstellung der Fe_3C -Partikel [154]. Das Reaktorsystem besteht aus drei konzentrischen aufgeordneten senkrechten Glasrohren und einem Rohrofen. Durch die Röhren werden die reaktive Komponente eingeleitet.

der Partikeloberfläche durch einen Festkörperdiffusionsprozess in das Eisengitter eingelagert werden und kommt zur Bildung von Fe_3C [155–157]. Die Bildung von Zementit erfolgt unter folgender Reaktion :



Das entstandene Partikel-Gas-Gemisch tritt unterhalb des dritten Rohres aus dem Reaktor aus und wird in den Partikelabscheider eingeleitet. Der Abscheider ist mittig mit einer Siliziumkarbit (SiC) Filterkerze ausgestattet. Durch diese wird das Gas abgesaugt, so dass sich auf der Filterkerze ein sogenannter Filterkuchen bildet [154].

5.2 Röntgendiffraktometrie

Die qualitative Phasenanalyse und die Bestimmung der Gitterkonstanten der untersuchten Proben wurden mit Hilfe eines Röntgendiffraktometers der Firma Philips vom Typ PW1734 gemacht, welches mit Cu-K α -Strahlung im $\theta - 2\theta$ -Scanmodus im Winkelbereich $2\theta = 35^\circ - 90^\circ$ betrieben wurde. Als Probenhalter wurde ein Aluminium-Substrat benutzt.

5.3 Elektronenmikroskopie

TEM- und HRTEM-Untersuchungen wurden im Rahmen der Diplomarbeit von Hülser durchgeführt [154]. TEM-Untersuchungen sind mit einem Transmissionselektronenmikroskop TEM CM12 der Firma Philips durchgeführt worden. Es wird mit einer LaB₆-Kathode und einer Beschleunigungsspannung von 120 kV betrieben.

Für die HRTEM-Untersuchungen wurde ein hochauflösendes Transmissionselektronenmikroskop der Firma Phillips vom Typ Technai F20 eingesetzt, welches mit einer Feldemissionskathode und einer Beschleunigungsspannung von 200 keV betrieben wird. Das System ist des weiteren mit einem energiedispersiven Röntgen-Fluoreszenz-Detektor (EDX) und einem Elektron-Energie-Verlust-Spektrometer (EELS) ausgestattet.

5.4 Magnetisierungsmessungen

Für die Magnetisierungsmessungen bei hohen Temperaturen wurde ein Vibrating Sample Magnetometer (VSM) benutzt, welche bis zu Temperaturen von $T=1000$ K eingesetzt werden kann. Die Stärke des Messfeldes beträgt maximal $H=10$ kOe.

Für die Magnetisierungsmessungen bei tiefen Temperaturen wurde ein SQUID-Magnetometer (**S**uperconducting **Q**uantum **I**nterference **D**evice) der Firma Quantum Design verwendet. Diese ermöglicht Messungen in einem Temperaturbereich $5 \text{ K} \leq T \leq 380 \text{ K}$ bei externen Magnetfeldern von bis zu $H=50$ kOe.

5.5 Hochdrucktechnik

Mit der Entwicklung von Synchrotronstrahlung und der Hochdruckzellen ist es möglich geworden, physikalische Eigenschaften von Materialien unter hohem Druck zu untersuchen. Heute erreicht man mit der so genannten Diamant-Stempel-Hochdruckzelle (engl.

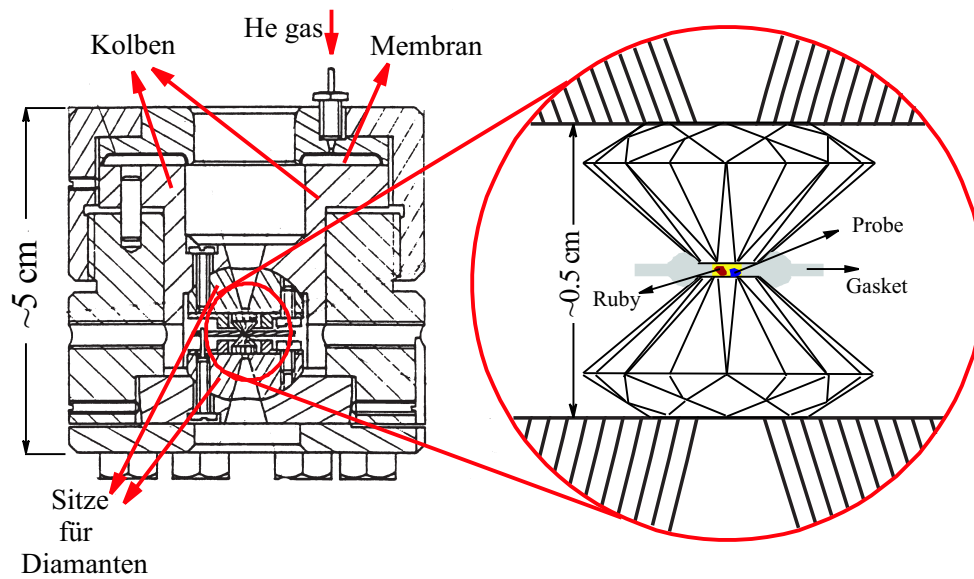


Abb. 5.2: Schematische Darstellung einer Membran-Diamant-Druckzelle.

Diamond-Anvil-Cell (DAC)) hohe Drücke bis ~ 250 GPa. Eine DAC ist eine mechanische Presszelle, in der die Probe innerhalb einer metallischen Dichtung (engl. Gasket) beidseitig von zwei Diamanten mit parallel liegenden Stirnflächen gepresst wird. Aufgrund ihrer Härte und Durchlässigkeit für Röntgenstrahlung sind die Diamanten ein als Stempel geeignetes Material. Der Probenraum innerhalb der Dichtung hat typischerweise einen Durchmesser von $100\text{--}300\ \mu\text{m}$ und eine Höhe von $50\text{--}60\ \mu\text{m}$. Die Probe wird zusammen mit einem geeigneten Druckmedium (z.B. Silikonöl, Epoxy, flüssiger Stickstoff oder flüssiges Argon etc.), das hydrostatische Bedingungen im Probenraum gewährleistet, in den Probenraum eingebracht. Zur Bestimmung des Druckes am Probenort werden zusätzlich einige Rubinsplitter in den Probenraum gelegt.

Das Prinzip zur Erzeugung hoher Drücke beruht darauf, dass beide Diamanten mit hoher Kraft aufeinander gepresst werden. Je kleiner die Stirnflächen der Diamanten sind, desto größer ist der maximal erreichbare Druck. Verschiedene Arten von Hochdruckzellen unterscheiden sich in der Art der Krafterzeugung auf die Diamanten [158].

Die in dieser Arbeit als DAC-Hochdruckzelle in den XMCD und energiedispersiven Röntgenexperimenten benutzte Membranzelle ist in Abbildung 5.2 schematisch dargestellt [158]. Der untere Diamant ist auf einem Sitz fixiert, während der obere Diamant mit einem mobilen Kolben verbunden ist. Durch den Einlass von He-Gas auf die Membran wird mit diesem Kolben die Kraft auf die Diamanten übertragen. Mit dieser Hochdruckzelle lässt sich je nach verwendeten Diamanten und Größe der Stempel ein Druck

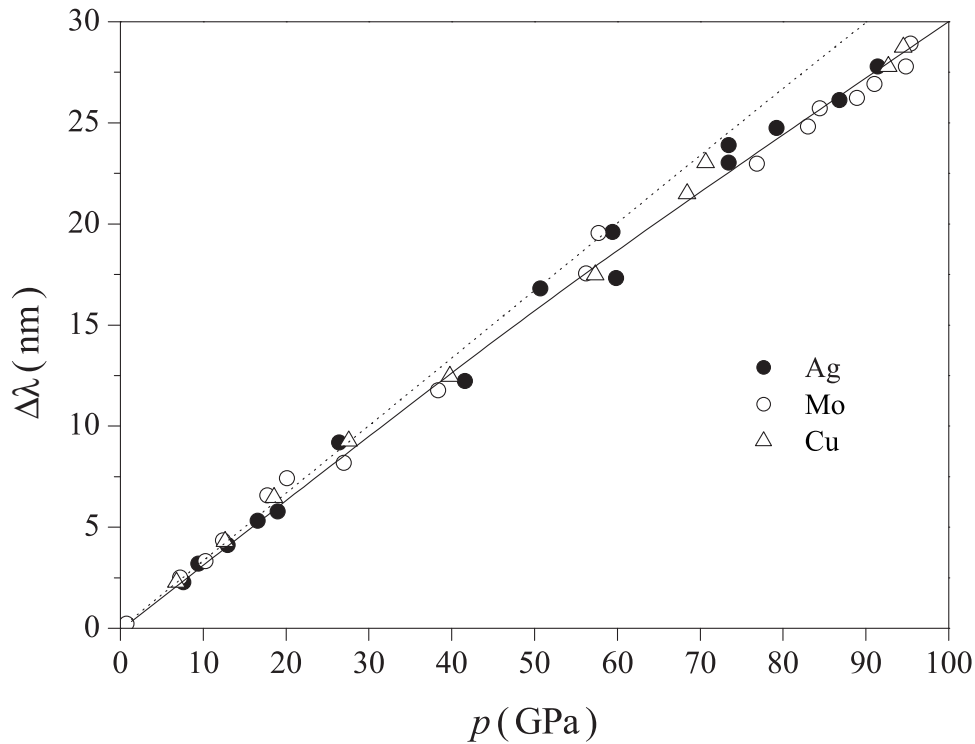


Abb. 5.3: Die Verschiebung der Wellenlänge des R_1 -Fluoreszenzspektrums des Rubins in Abhängigkeit vom Druck. Die Röntgenbeugung Experimente unter hohem Druck wurden mit Ag, Mo und Cu durchgeführt. Der Druck wurde mit Hilfe von Volumenänderung von Ag, Mo und Cu unter hohem Druck bestimmt [159].

von ca. 30 GPa erreichen. Die Membranzelle hat wesentliche Vorteile bei der Erzeugung hoher Drücke. Da die Kraft gleichmäßig durch den Kolben auf die Diamanten wirkt, liegen die Flächen der Diamanten immer parallel zueinander und gewährleisten so eine sichere Druckerhöhung.

5.5.1 Druckbestimmung

Durch die Benutzung der optisch transparenten Diamanten kann der Druck am Probenort auf einfache und elegante Weise bestimmt werden. Man beobachtet das Fluoreszenzspektrum von einem Rubin, d.h. mit Cr^{+3} -Ionen dotiertem Al_2O_3 . Mao und Bell [159] haben die Druckabhängigkeit der Verschiebung der Fluoreszenzlinien des Rubis mit verschiedenen Substanzen untersucht und gefunden, dass das Maximum der Fluoreszenzlinien sich mit steigendem Druck näherungsweise linear zu größeren Wellenlängen verschiebt. In Abbildung 5.3 ist die Verschiebung der Wellenlänge des

R_2 –Fluoreszenzspektrums des Rubins in Abhängigkeit des Druckes dargestellt. Aus experimentellen Daten wurde folgender Zusammenhang zwischen dem Druck P und der Verschiebung $\Delta\lambda$ der Fluoreszenzlinien gefunden :

$$P(GPa) = 380.8 \left[\left(\frac{\Delta\lambda(nm)}{\lambda_o} + 1 \right)^5 - 1 \right] \quad (24)$$

Hier ist $\Delta\lambda = \lambda - \lambda_o$ und $\lambda_o = 694.25$ nm ist die Wellenlänge bei Normaldruck. Wie man in Abbildung 5.3 sieht, ist dieser Zusammenhang bis zu 30 GPa näherungsweise linear. Daher kann der Druck bis zu 30 GPa mit folgender einfacher Beziehung bestimmt werden [160]:

$$P(GPa) = 0.2746 \Delta\lambda \left(\frac{GPa}{nm} \right) \quad (25)$$

Die Rubinfluoreszenzmethode ist bis zu 40-50 GPa gut anwendbar. Bei höheren Drücken nimmt die Intensität des Rubinfluoreszenzsignals sehr stark ab und so wird es schwierig, den Druck zu bestimmen.

5.6 Energiedispersive Röntgenbeugung in LURE

Energiedispersive Röntgenbeugungs-Experimente unter Druck von bis zu 30 GPa sind am Speicherring DCI des Synchrotrons LURE (am Laboratoire d'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique) in Orsay, Frankreich, am Messplatz DW-11 durchgeführt worden. In diesem Messplatz wird ein weißer Strahl benutzt, der von einem 5T-Wiggler erzeugt wird. Der Durchmesser des Strahls am Probenort ist $50 \times 50 \mu m$. Er ist durch einen Eintrittspalt und einen Kollimator begrenzt.

Im Unterschied zu der Röntgendiffraktometrie wird bei der energiedispersiven Röntgenbeugung weiße Röntgenstrahlung benutzt. Der auftreffende Röntgenstrahl fällt unter einem festen Winkel θ_0 auf die Netzebene der Probe. Der gebeugte Röntgenstrahl wird unter einem festen Beugungswinkel $2\theta_0$ relativ zur Einfallsrichtung des Strahls detektiert. Die Bragg'sche Gleichung lautet hier:

$$E_{hkl} = \frac{hc}{2d_{hkl} \sin \theta_0} \quad (26)$$

Hierbei ist d_{hkl} der Netzebenenabstand der Netzebene (hkl), h das Planck'sche Wirkungsquantum und c die Lichtgeschwindigkeit. Aus dem einfallenden Strahl werden nur solche Wellenlängen selektiert, die gerade Gleichung (26) für die Netzebenen (hkl) unter θ_0 erfüllen. Da der Detektor bei dieser Methode unter einem konstanten Winkel festgehalten wird, muss dieser Winkel mit Hilfe einer Kupfer-Folie vor der Messung bestimmt werden.

Hohe Drücke wurden mit einer ähnlichen DAC erzeugt, wie sie in Abbildung 5.2 schematisch dargestellt ist. Zur Druckbestimmung wurde die Rubinfluoreszenzmethode mit einem Argon-Ionenlaser benutzt. Mit einem beweglichen Tisch kann die Hochdruckzelle aus dem Röntgenstrahl herausgenommen und direkt in den Laserstrahl gefahren werden. Der Laser befindet sich außerhalb der Experimentkammer. Sein Licht wird mit einem Lichtwellenleiter in die Kammer gelenkt. Mit Hilfe einer Kamera wird der Laserstrahl genau auf Rubinsplitter fokussiert. Die emittierten Fluoreszenzlinien werden mit einem weiteren Lichtwellenleiter zu einem Spektrometer geleitet. Hohe Temperaturen erreicht man mit einer Außenheizung. Für die Temperaturmessungen ist ein Thermoelement aus Alumel-Chromel direkt auf dem Diamanten angebracht.

5.7 Magnetischen Zirkular-Röntgendiffraktions-Messungen in der ESRF

An der ESRF (**E**uropean **S**ynchrotron **R**adiation **F**acility) in Grenoble wurden die in dieser Arbeit vorgestellten magnetischen Zirkular-Röntgendiffraktions-Experimente unter hohen Drücken am Messplatz ID24 durchgeführt. Abbildung 5.4 zeigt den schematischen Aufbau des Messplatzes ID24 [161]. Die Quellen der Synchrotronstrahlung am Messplatz ID24 bilden derzeit zwei Undulatoren jeweils mit einer Periodenlänge von 42 mm. Die Undulatoren haben einen minimalen Abstand von 20 mm und dabei ein Magnetfeld von 0.423 T [162]. Zur Fokussierung der Strahlung werden zwei Spiegel mit Kirkpatrick-Baez-Geometrie benutzt [163]. Der erste und zweite Spiegel in Abbildung 5.4 fokussieren die Strahlung in vertikaler bzw. horizontaler Richtung. Beide Spiegel werden mit SiC abgelegt und mit Wasser gekühlt. Der Strahlquerschnitt in beiden Richtungen ist in der Größenordnung von $20 \times 20 \mu\text{m}^2$. Dieser Wert ist ungefähr 10 mal kleiner als der bei einer mit normalen Ablenk Magneten erzeugten Strahlung [162]. Als Polychromator wird ein Si(111)- oder Si(311)-Kristall in Bragg- oder Laue-Konfiguration verwendet. Der Messplatz ID24 bietet einen weiten Energiebereich zwischen 5-28 keV für experi-

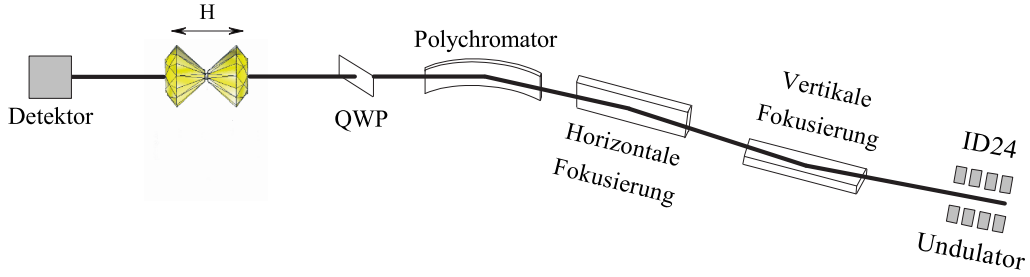


Abb. 5.4: Schematischer Aufbau des Messplatzes ID24 im ESRF.

mentelle Untersuchungen. Die Bragg-Geometrie wird für den niedrigeren Energiebereich bis zu $\sim 12\text{--}13$ keV und die Laue-Geometrie für den höheren Energiebereich von ~ 15 bis zu 28 keV benutzt [162]. Die zirkulare Polarisation der Strahlung wird durch eine Lambda-Viertel-Platte (QWP) erzeugt, ein $740\text{ }\mu\text{m}$ dicker Diamant-Kristall in der Laue-Geometrie [164].

Hohe Drücke wurden mit einer ähnlichen DAC erzeugt, wie sie in den energiedispersiven Röntgenbeugungsexperimenten benutzt wurde (Abbildung 5.2). Die Hochdruckzelle ist auf einem in alle drei Raumrichtungen beweglichen Tisch montiert, so dass der Strahlung genau auf die Probe treffen kann. Zur Druckbestimmung wird die Hochdruckzelle gedreht, so dass man sie mit dem zur Druckbestimmung benötigten Laser benutzen kann. Mit Hilfe einer Kamera ist es möglich, die Lage der Rubinsplitter in der Zelle zu bestimmen.

Im Folgenden soll auf das Messprinzip am Messplatz ID24 in der ESRF eingegangen werden. Das XMCD-Signal ist als die Differenz der Absorbtionskoeffizienten μ für rechts (R) und links-zirkular (L) polarisierte Röntgenstrahlung definiert. μ wird durch das Beersche Gesetz gegeben :

$$I(x) = I_0 e^{-\mu x} \quad (27)$$

wobei $I(x)$ die Intensität der elektromagnetischen Strahlung nach Durchlaufen der Wegstrecke x in dem betreffenden Material und I_0 die Intensität der eintreffenden Strahlung ist. So lässt sich das XMCD-Signal als

$$XMCD = \mu^L - \mu^R = \ln \frac{I_0^L}{I^L} - \ln \frac{I_0^R}{I^R} \quad (28)$$

schreiben. Für den Fall, dass sich die Intensität des einfallenden Strahls mit der Zeit nicht ändert, d.h. $I_0^L = I_0^R$ ist, erhält man

$$XMCD = \mu^L - \mu^R = \ln \frac{I^R}{I^L} \quad (29)$$

Die Intensität I_0 in einem Synchrotron nimmt jedoch mit der Zeit ab. Deswegen wird der folgende Algorithmus für die Messung des XMCD-Signal benutzt:

$$XMCD = \frac{1}{2n} \ln \left(\frac{I_0^L (I_2^L)^2 \dots (I_{2n-2}^L)^2 I_{2n}^L}{(I_1^R)^2 (I_3^R)^2 \dots (I_{2n-1}^R)^2} \right) \quad (30)$$

Das XMCD-Signal kann auch mit einer Strahlung, die eine konstante rechts oder links zirkular Polarisation hat, bei Umkehrung der Magnetisierungsrichtung gemessen werden. Um systematische Fehler zu reduzieren, wird das XMCD-Signal bei Umkehrung der zirkularen Polarisation der Strahlung und der Magnetisierungsrichtung in folgender Sequenz gemessen : RZL+,RZL-,LZL-,LZL+. Hier bezeichnen RZL und LZL rechts bzw. links zirkular polarisiertes Licht. + und - bezeichnen die Lage des magnetischen Feldes parallel bzw. antiparallel zum Polarisationsvektor.

5.8 AC-Suszeptibilität unter Druck

Die Messungen der AC-Suszeptibilität der Fe_3C -Partikel in Abhängigkeit des Druckes bis zu 8 GPa sind im Rahmen einer Zusammenarbeit mit Prof. Dr. F. Ono an der Okayama Universität in Japan durchgeführt worden. Die Pulver-Probe wurde in eine zylindrische Form mit einem Radius von 0.7 mm und einer Länge von 1.5 mm gepresst. Zur Detektion des AC-Suszeptibilität-Signals wurde Cu-Draht als Primär- und Sekundär-Spule wie in der Abbildung 5.5 um die Probe gewickelt. Als Isolierung wurde ein Polymer zwischen Probe und Cu-Draht verwendet. Die Probe und das Spulen-System wurden in einer Teflonkapsel mit einem Radius von 1.5 mm und einer Länge von 1.6 mm eingeschlossen. In der Teflonkapsel befindet sich flüssiges Fluorinert als Druckträger. Fluorinert ist eine substituierte-Fluor-Kohlenstoffverbindung und auch als Perfluorcarbone

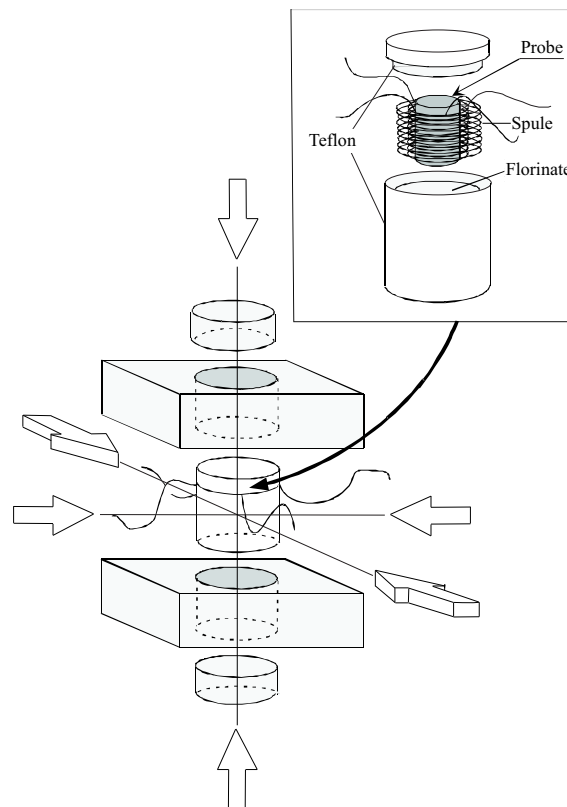


Abb. 5.5: Schematische Darstellung der für Magnetisierungsmessungen unter Druck verwendeten Druckzelle. [165]. Die Pfeile zeigen die sechs Richtungen, in denen die Kraft auf die Zelle ausgeübt wird.

genannt. Anschließend wurde diese Teflon-Kapsel in eine würfelförmige-Zelle aus Pyrophyllite gebracht. Diese Zelle hat eine Länge von 6 mm. Hoher Druck wurde in der Zelle durch Pressen in sechs Richtungen erzeugt (s. Abbildung 5.5). Hierbei wurden sechs Wolfram-Carbid-Stempel mit einer Maximallast von 250 t benutzt. Zur Druckbestimmung wurde die Druckabhängigkeit der Sprungtemperatur von Blei zur Supraleitung benutzt. Die Temperatur der Probe wurde mit Hilfe einer Si-Diode bestimmt. Das von der Primärspule erzeugte AC-Magnetfeld hatte eine max. Feldstärke von 0.5 Oe und eine Frequenz von 950 Hz. Das in der Sekundär-Spule induzierte AC-Signal wurde mit Hilfe einer Lock-in Verstärkers gemessen.

6. Darstellung und Diskussion der Messergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Untersuchungen an Fe_3C -Partikeln zusammengestellt und diskutiert. Erst wird ein Überblick über die Charakterisierung der Fe_3C -Partikel gegeben. Danach sind die Ergebnisse der Energie-dispersiven Röntgenbeugung und XMCD-Untersuchungen an den Fe_3C -Partikeln dargestellt. Falls nicht anders erwähnt, sind alle Messungen bei Zimmertemperatur durchgeführt worden.

6.1 Röntgendiffraktometrie

Abbildung 6.1 zeigt das mit der Cu-K_α erhaltenen Röntgendiffraktogramm der Fe_3C -Partikel für den Winkelbereich $2\theta = 35^\circ - 60^\circ$. Die Intensität wurde hierbei auf den (112)-Reflex des Zementit normiert. In diesem Diffraktogramm treten alle typischen Reflexe der orthorhombischen Struktur von Fe_3C auf. Neben diesen Reflexen von Fe_3C erkennt man zusätzlich den (111)-Reflex des Al-Substrats, welches zur Winkelkalibrierung benutzt wurde. Die Gitterkonstanten einer Fe_3C Probe wurden mit Hilfe eines Computer-Programms (Unitcell) [166] und Netzebeneabstände d_{hkl} für die orthorhombische Kristallstruktur

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}} \quad (31)$$

berechnet. Aus einer Auswertung aller Linien resultieren die Gitterkonstanten für Fe_3C -Partikel werden in Tabelle 6.1 gegeben. Zum Vergleich sind zusätzlich auch die Gitterkonstanten von Bulkmaterial gegeben. Wie man in Tabelle 6.1 sieht, stimmen die Gitterkonstanten der Fe_3C -Partikel mit den entsprechenden Bulk-Werten überein.

Mit Hilfe eines Computer-Programms (Carine) [167] und den zuvor ermittelten Gitterkonstanten wurde ein Röntgendiffraktogramm für Fe_3C mit der Cu-K_α -Linie simuliert.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)
<i>Partikel</i>	5.066 ± 0.004	6.724 ± 0.008	4.506 ± 0.004
<i>Bulk</i>	5.08	6.74	4.53

Tab. 6.1: Die aus Röntgendiffraktometrie berechneten Gitterkonstanten der Fe_3C -Partikel. Zum Vergleich sind zusätzlich die Bulkwerte gegeben.

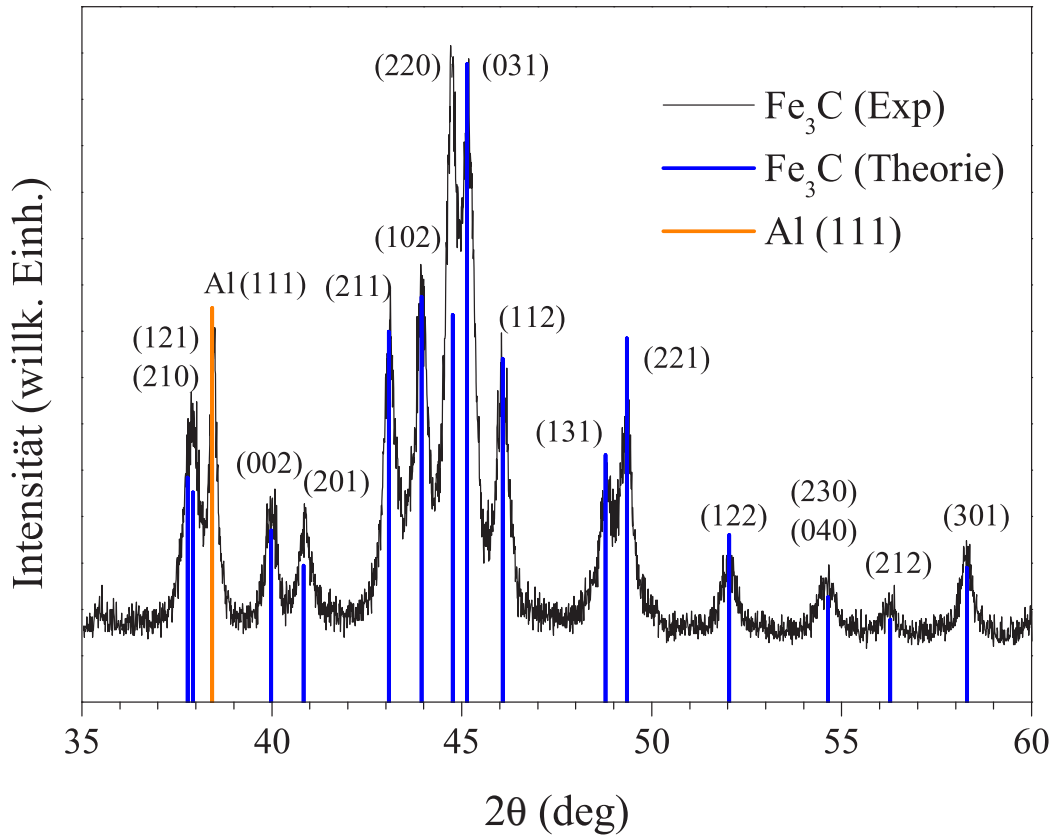


Abb. 6.1: Das mit der Cu-K_α erhaltenen Röntgendiffraktogramm der Fe₃C-Partikel. Die senkrechte blaue Linien stellen die aus den zuvor ermittelten Gitterkonstanten berechneten Reflexe für Fe₃C dar. Die orange Linie zeigt das (111)-Reflex des Al-Substrats.

liert. Die so berechneten Reflexe sind vergleichend in Abbildung 6.1 als senkrechte blaue Linien dargestellt. Es zeigt sich, dass die Simulation mit den gemessenen Intensitäten übereinstimmt. Der (220)-Reflex von Fe₃C ist gegenüber der berechneten Intensität hier eine deutliche Erhöhung zu beobachten. Der Grund für die Differenz kann die Überlagerung der Intensität des (220)-Reflexes mit dem (110)-Reflex von α-Eisen. Obwohl α-Fe mit Hilfe des Ätzprozesses vollständig aus dem Pulver gelöst sein sollte, deutet dieses Ergebnis auf das Vorhandensein von verbliebenem α-Fe hin. Aus der Intensität Vergleich von (110)-Reflex von α-Eisen mit dem von (031)-Reflex von Fe₃C kann ein Fe-Anteil von ungefähr 3 Gew.-% (9 At.%) geschätzt werden.

Aus der Breite der Bragg-Reflexe wurde die mittlere Kristallitgröße von Fe₃C-Partikel nach der Debye-Scherrer Formel bestimmt:

$$B = \frac{0.9\lambda}{d_B \cos \theta} \quad (32)$$

Hier ist B die Halbwertsbreite des Bragg-Reflexes, λ die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung und d_B Kristallitgröße. Aus der Halbwertsbreite des Bragg-Reflexes wurde eine mittlere Kristallitgröße $d_B = 22.2 \pm 4.2$ nm bestimmt.

6.2 TEM- und HRTEM-Untersuchungen

Morphologie und Größenverteilung der Fe_3C -Partikel wurden mit Hilfe von Röntgenbeugung, TEM-(**T**ransmission **E**lectron **M**icroscopy) und HRTEM- (**H**igh **R**esolution **T**ransmission **E**lectron **M**icroscopy) Messungen untersucht. Abbildung 6.2 zeigt eine Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme der mit der in Kapitel 5 angegebenen Präparationsmethode hergestellten und geätzten Fe_3C -Partikel.

Die Partikel sind polydispersiv und in Form von Clustern agglomeriert. Aufgrund des Beugungskontrastes sind die einzelnen Partikelgrenzen voreinander zu unterscheiden. Daher kann die Größenverteilung der Partikel aus TEM-Aufnahmen ermittelt werden. Für die Größenverteilung wurden die Länge und Breite der ungefähr 100 Partikel

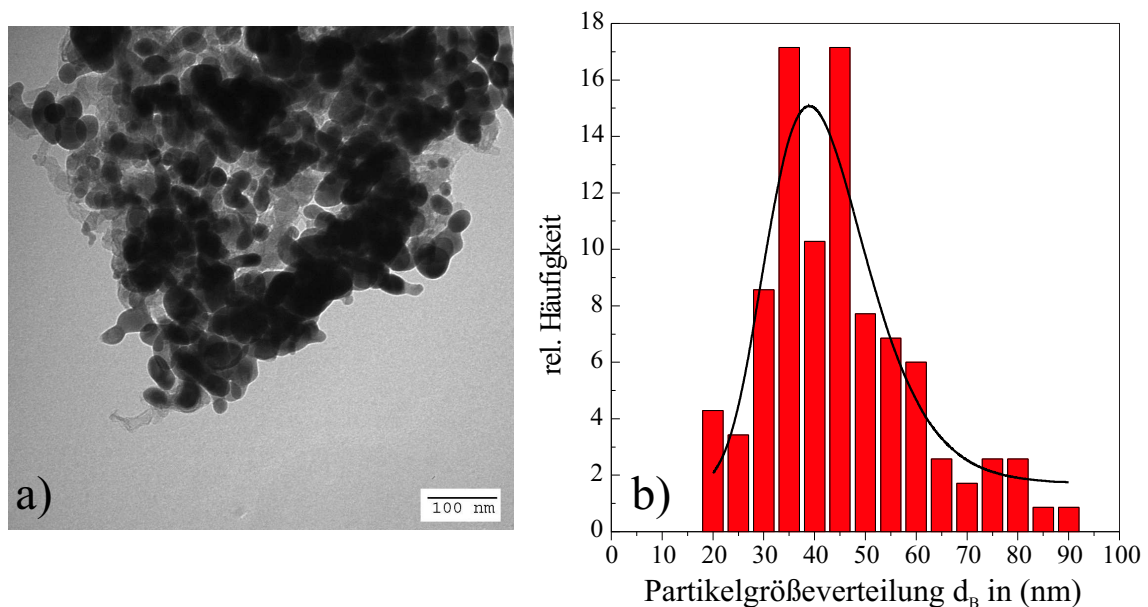


Abb. 6.2: a) TEM-Aufnahme und b) Partikelgrößenverteilung von geätzten Fe_3C -Partikel [154]. Die Partikelgrößenverteilung wird mit Hilfe von einer Log-Normalverteilung bestimmt. Daraus ergibt sich eine mittlere Partikelgröße $d_B = 41.2$ nm mit einer Standardabweichung von 24.9 %.

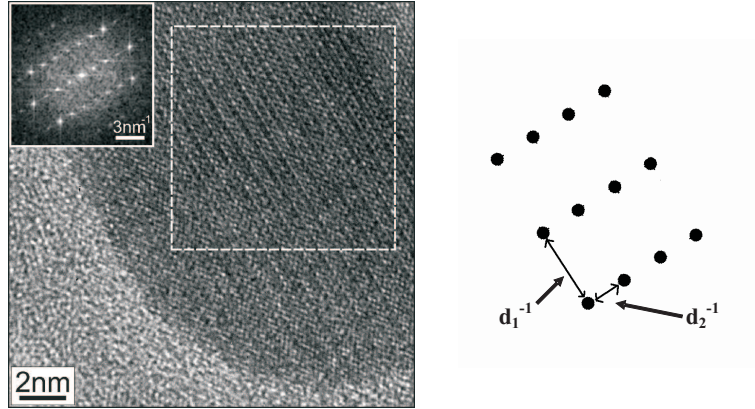


Abb. 6.3: HRTEM-Aufnahmen eines geätzten Fe₃C-Partikels [154] In der linken oberen Ecke des Bildes ist die Fourier-Transformation des weiß markierten Bereiches dargestellt. Die Netzebenenabstände d_1 bzw. d_2 stimmen mit den d_{101} - bzw. d_{010} - Netzebenenabständen von Bulk-Fe₃C überein.

ermittelt. Für die untersuchten Partikel wurde ein Längen zu Breitenverhältnis von 4:3 gefunden [154]. In Abbildung 6.2b ist die aus der Länge der Partikel gewonnene Partikelgrößenverteilung dargestellt. Wie man in Abbildung 6.2 sieht, besitzen die Partikel eine breite Größenverteilung. Die experimentell ermittelten Ergebnisse sind mit Hilfe von einer in Gleichung 33 gegebene Log-Normalverteilung angenähert :

$$f(X) = \frac{A}{\sqrt{2\pi}M \ln(\sigma_G)} \exp\left(\frac{-\ln(d_B/M)}{2 \ln^2 \sigma_G}\right) \quad (33)$$

Hier ist A Amplitudenfaktor, d_B die Partikelbreite, σ_G die geometrische Standardabweichung und M der Median der Verteilung. Diese Anpassung ergibt sich eine mittlere Partikelgröße von $d_B = 41.2 \pm 10.3$ nm.

Bei der Darstellung der Röntgenbeugungsexperimente in Kapitel 6.1.1 wurde bereits gezeigt, dass die hergestellten Partikel kristallin und nicht amorph sind. Eine weitere Bestätigung dieser Ergebnisse erfolgte mit Hilfe von HRTEM-Untersuchungen. Abbildung 6.3 zeigt eine HRTEM-Aufnahme eines 35 nm grossen Fe₃C-Partikels. Um die Netzebenenabstände zu bestimmen, wurde eine Fouriertransformation des weiß umrandeten Bereiches erstellt. Das Ergebnis ist in der linken oberen Ecke des Bildes in Abbildung 6.3 gezeigt. Die Auswertung des so gewonnenen Beugungsbildes ergab die Netzebenenabstände von $d_1 = 3.42$ Å und $d_2 = 6.90$ Å. Wie man in Tabelle 6.2 sieht, stimmen diese Netzebenenabstände mit den d_{101} - und d_{010} -Netzebenenabständen von Bulk-Fe₃C

d_{hkl}	Bulk	Partikel	
		Röntgen	HRTEM
$d_1 = d_{101} \text{ (Å)}$	3.38	3.16	3.42
$d_2 = d_{010} \text{ (Å)}$	6.74	6.79	6.90

Tab. 6.2: Die aus Röntgendiffraktometrie bzw. HRTEM berechnete Netzebenenabstände d_{101} und d_{010} der Fe_3C -Partikel. Zum Vergleich sind zusätzlich die Bulkwerte gegeben.

überein. Neben den Röntgenuntersuchungen liefert dieses Ergebnis noch einen Hinweis für die kristalline orthorhombische Struktur der Fe_3C -Partikel.

6.3 Magnetisierungsmessungen

Abbildung 6.4a zeigt die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung der ungeätzten Fe_3C -Partikel in einem Magnetfeld von $H = 5 \text{ kOe}$. Die Magnetisierung zeigt für Temperaturen $T < T_C^{\text{Fe}_3\text{C}} \approx 485 \text{ K}$ den typischen Verlauf $M(T)$ für einen Ferromagneten. Oberhalb von T_C bleibt jedoch eine Magnetisierung $M \neq 0$ bestehen. Wie in Kapitel 6.1 bereits erwähnt, liegt hier ein gemischtes Pulver, bestehend aus Graphit, $\alpha\text{-Fe}$ und Zementit vor. Während Graphit nichtmagnetisch ist, ist $\alpha\text{-Fe}$ ferromagnetisch mit einer Curie-Temperatur von $T_C \sim 1042 \text{ K}$. Die oberhalb von $T = 485 \text{ K}$ verbleibende Magnetisierung ist demnach dem $\alpha\text{-Fe}$ zuzuordnen. Bei weiterer Aufheizung der Probe wird ein plötzlicher Anstieg der Magnetisierung bei $T \simeq 730 \text{ K}$ beobachtet. Diese Erhöhung resultiert aus dem Zersetzungsprozess von Fe_3C in $\alpha\text{-Fe}$ und Graphit. Die Zersetzungstemperatur in Partikel liegt bei $T_{\text{Zersetz.}}^{\text{Fe}_3\text{C,Partikel}} = 730 - 900 \text{ K}$, ähnlich wie bei Bulk- Fe_3C $T_{\text{Zersetz.}}^{\text{Fe}_3\text{C,Bulk}} = 800 \text{ K}$ [155].

Oberhalb von $T = 730 \text{ K}$ steigt die Magnetisierung bei der Zersetzung mit zunehmender Temperatur und nähert sich asymptotisch der Magnetisierungskurve des $\alpha\text{-Fe}$ an. Bei einer Temperatur von $T \simeq 880 \text{ K}$ ist die Zersetzung vollständig und es liegt nur noch $\alpha\text{-Fe}$ vor. Der Magnetisierungsverlauf entspricht dem des $\alpha\text{-Fe}$ mit $T_C = 1042 \text{ K}$ [1]. Bei anschließender Abkühlung steigt die Magnetisierung, wie es für $\alpha\text{-Fe}$ zu erwarten ist. Bei Zimmertemperatur erreicht die Magnetisierung einen Wert von 135 emu g^{-1} . Dieser Wert ist größer als die Magnetisierung der Ausgangsprobe, da das magnetische Moment von $\alpha\text{-Fe}$ ($\mu = 2.2 \mu_B$) größer ist als das des Eisens in der interstitiellen Verbindung Fe_3C ($\mu = 1.88 \mu_B$). Aufgrund des Graphits-Anteils in der Probe entspricht der auf $T \rightarrow 0$ extrapolierter Wert der Sättigungsmagnetisierung nicht dem Wert von reinem $\alpha\text{-Fe}$.

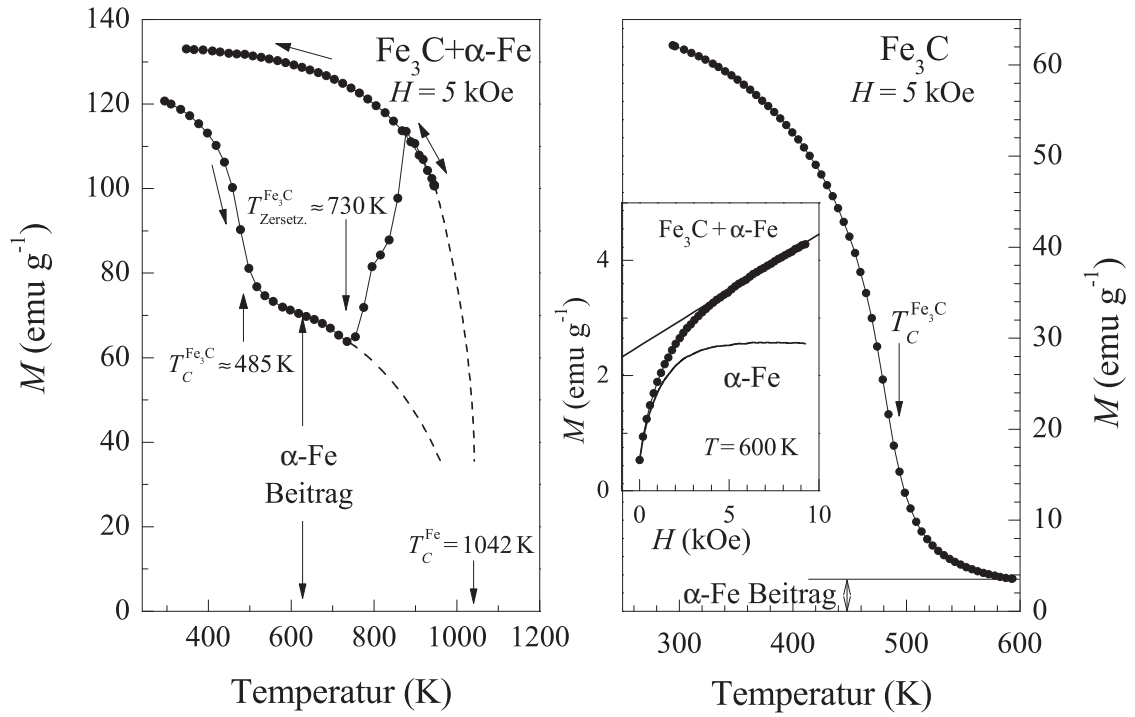


Abb. 6.4: Die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung der a) ungeätzten und b) geätzten Fe_3C -Partikel von Zimmertemperatur bis $T = 950\text{ K}$ bzw. 600 K . Als inset ist die $M(H)$ -Abhängigkeit der geätzten Probe bei $T = 600\text{ K}$ dargestellt.

Fe (210 emug^{-1}). Unter Verwendung dieses Wertes des magnetischen Momentes konnte der Kohlenstoff-Anteil in der Probe zu 35 Gew.-% (13 At.-%) geschätzt werden.

Die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung der Fe_3C -Partikel nach dem Ätzprozess ist in Abbildung 6.4b für Temperaturen bis $T = 600\text{ K}$ dargestellt. Man erkennt, dass der Ätzprozess nur geringe Auswirkungen auf die magnetischen Eigenschaften des Zementits hat. Die Curie-Temperatur bleibt auch nahezu unverändert bei 485 K . Durch das Ätzen des Phasengemisches wird also nahezu sämtliches $\alpha\text{-Fe}$ herausgelöst. Dies ist an der deutlich reduzierten Magnetisierung oberhalb von $T_C^{\text{Fe}_3\text{C}}$ im Vergleich zu Abbildung 6.4a zu erkennen. Man erkennt auch hier an der nicht verschwindenden Magnetisierung oberhalb $T_C^{\text{Fe}_3\text{C}}$, dass immer noch ein Rest $\alpha\text{-Fe}$ vorliegt. Als Inset ist in Abbildung 6.4b die $M(H)$ -Abhängigkeit der geätzten Probe bei $T = 600\text{ K}$ dargestellt. Das nicht lineare Verhalten der Magnetisierung bestätigt auch hier das Vorhandensein von bei dieser Temperatur ferromagnetischem $\alpha\text{-Fe}$. Da Zementit bei dieser Temperatur paramagnetisch ist, kann der ferromagnetische Beitrag von $\alpha\text{-Fe}$ durch Abzug des paramagnetischen Beitrags abgeschätzt werden. Die so erhaltene Magnetisierungskurve

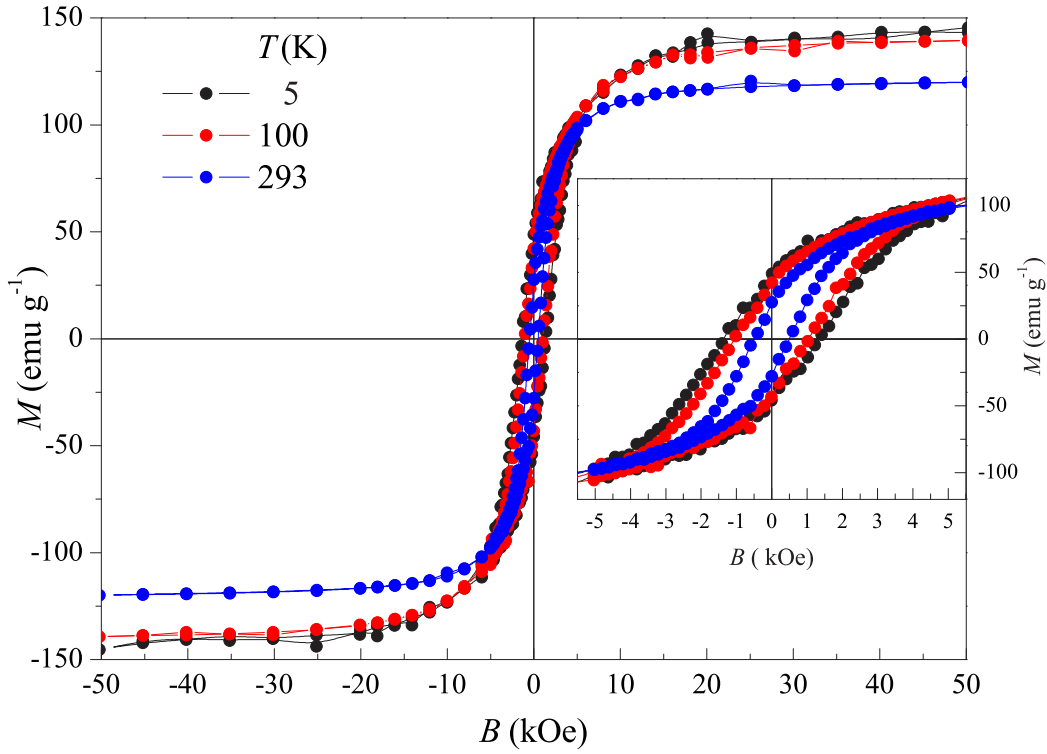


Abb. 6.5: *Feldabhängigkeit der Magnetisierung von geätzten Fe_3C -Partikeln. Als Inset sind die $M(H)$ -Kurven für den Magnetfeldbereich $-5 \text{ kOe} \leq H \leq 5 \text{ kOe}$. Die Sättigungsmagnetisierung und Koerzitivfeldstärke bei Zimmertemperatur stimmen mit den entsprechenden Bulk-Werten überein.*

des $\alpha\text{-Fe}$ ist ebenfalls dem Inset in Abbildung 6.4b beigelegt. Da kein Graphit in der untersuchten Probe vorlag, konnte somit der Eisen-Anteil auf weniger als 2 Gew.-% (6 At.-%) geschätzt werden. Dieser Wert ist vergleichbar mit den aus der Röntgenbeugung erhaltene Fe-Anteil (3 Gew.-% (9 At.-%)).

In Abbildung 6.5 sind die $M(H)$ -Kurven der Fe_3C -Partikel für Magnetfelder $-50 \text{ kOe} \leq H \leq 50 \text{ kOe}$ bei drei verschiedenen Temperaturen, $T = 5, 100$ und 293 K dargestellt. Die Sättigung der Magnetisierung erfolgt jeweils bei $H \approx 15 \text{ kOe}$. Die Sättigungsmagnetisierung M_0 wurde durch lineare Extrapolation auf $H = 0$ für den Magnetfeldbereich $20 \text{ kOe} \leq H \leq 50 \text{ kOe}$ ermittelt. Bei $T = 5 \text{ K}$ hat M_0 einen Wert von 132.6 emu g^{-1} . Dieser Wert stimmt mit dem früherer Arbeiten überein [15,144,145,148–152]. Als Inset ist in Abbildung 6.5 die $M(H)$ -Abhängigkeit für kleine Magnetfelder $-5 \text{ kOe} \leq H \leq 5 \text{ kOe}$ vergrößert dargestellt. Die Koerzitivfeldstärke hat bei $T = 5 \text{ K}$ einen Wert von $H_C \simeq 1.35 \text{ kOe}$ und nimmt auf $H_C \simeq 0.45 \text{ kOe}$ bei Zimmertemperatur mit steigender Temperatur ab.

Bis jetzt wurde ein Überblick über die Charakterisierung der Fe_3C -Partikel gegeben. Fe_3C -Partikel wurden mit Hilfe von TEM, HRTEM, Röntgendiffraktometrie und Magnetisierungsmessungen ($M(T)$ und $M(H)$) charakterisiert. Röntgendiffraktometrie Untersuchungen zeigte, dass Fe_3C -Partikel in einer orthorhombischen Kristallstruktur kristallisiert. Die aus der Auswertung von Röntgenspektren erhaltenen Gitterkonstanten der Fe_3C -Partikel mit den entsprechenden Bulk-Werten überein. Morphologie und Größenverteilung der Fe_3C -Partikel wurden mit Hilfe von TEM und HRTEM-Messungen untersucht. TEM-Untersuchungen ergaben eine mittlere Partikelgröße von $d_B = 41.2 \pm 10.3 \text{ nm}$. HRTEM-Untersuchungen bestätigten die kristalline orthorhombische Struktur der Fe_3C -Partikel. Bei HRTEM-Untersuchungen sind auch die Gitterabstände bestimmt worden, die dem Zementit zugeordnet werden können. Die Magnetisierungsmessungen zeigte, dass magnetische Eigenschaften der Fe_3C -Partikel ähnlich wie der entsprechenden Bulk-Eigenschaften sind. Die Röntgendiffraktometrie zusammen mit der Magnetisierungsmessungen zeigten, dass Fe-Anteil in der Probe unterhalb 3 Gew.-% (9 At.-%) liegt. Alle dieser Ergebnisse zeigte, dass die Fe_3C -Partikel gut charakterisiert sind und fast keine unerwünschte fremde Phasen haben.

6.4 Energiedispersive Röntgenbeugung unter hohem Druck

In den Abbildungen 6.6 und 6.7 sind Teile der energiedispersiven Röntgenbeugungsdiffraktogramme der Fe_3C -Partikel für das Energieintervall $20 \text{ keV} \leq E \leq 40 \text{ keV}$ bei $T = 300 \text{ K}$ (Zimmertemperatur) bzw. bei $T = 550 \text{ K}$ in Abhängigkeit vom Druck $0 \leq p \leq 20 \text{ GPa}$ dargestellt. Die verschiedenen Bragg-Reflexe werden eindeutig als solche der orthorhombischen Struktur von Fe_3C identifiziert. Bei Erhöhung des Druckes verschieben sich die Bragg-Reflexe zu höheren Energien, d.h. die Gitterkonstanten werden gemäß Gleichung 26 und 31 mit zunehmendem Druck kleiner. Die Verschiebung der Reflexe ist durch zwei zusätzlich eingezeichnete Linien in den Abbildungen 6.6 und 6.7 verdeutlicht. Diese Linien verbinden die Maxima der (210)-Reflexe in Abhängigkeit vom Druck. Es werden selbst bei den größten Drücken von $p = 20 \text{ GPa}$ keine zusätzlichen Linien beobachtet, d.h. es tritt unter Druck kein struktureller Phasenübergang auf. Die Probe bleibt orthorhombisch für alle angelegten Drücke.

Die Bestimmung der Maxima der Bragg-Reflexe wurde mit dem Programm EDXN durchgeführt [168]. Aus der Lage der Reflexe können die Netzebenenabstände d_{hkl} mit Hilfe von Gleichung 26 berechnet werden. Aus den berechneten Netzebenenabständen wurden die Gitterkonstanten der untersuchten Probe bestimmt. Für die orthorhombische Kristallstruktur ist d_{hkl} durch Gleichung 31 gegeben. Aus den experimentell bestimmten d_{hkl} -Werten und der Gleichung 31 werden die Gitterkonstanten der Fe_3C -Partikel in Abhängigkeit vom Druck für 300 K und 550 K berechnet. Die Druckabhängigkeit der Gitterkonstanten der Fe_3C -Partikel ist in Abbildung 6.8 bei 300 K (geschlossene Kreise) und 550 K (offene Kreise) dargestellt. Aufgrund der thermischen Ausdehnung der Probe sind die Gitterkonstanten a , b und c bei 550 K größer als bei 300 K. Mit der Erhöhung des Druckes nehmen alle Gitterkonstanten der Probe bei 300 K und 550 K monoton ab. Die Abnahme der Gitterkonstanten a mit steigendem Druck ist bei 300 K und 550 K innerhalb der Fehlergrenzen gleich, während sie für die Gitterkonstanten b und c bei 550 K kleiner als bei 300 K ist. Dies deutet darauf hin, dass das Kristallgitter bei 550 K in b - und c -Richtung härter als bei 300 K ist.

Die Druckabhängigkeit der experimentell bestimmten Gitterkonstanten von $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$ -[169] und $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$ -Invar-Legierungen [170,75] zeigen Diskontinuitäten bei einem Druck, bei dem man einen sog. HM-LM Übergang beobachtet. Solche Diskontinuitäten sind in den Druckabhängigkeiten der Gitterkonstanten von Fe_3C jedoch nicht zu erkennen (Abbildung 6.8).

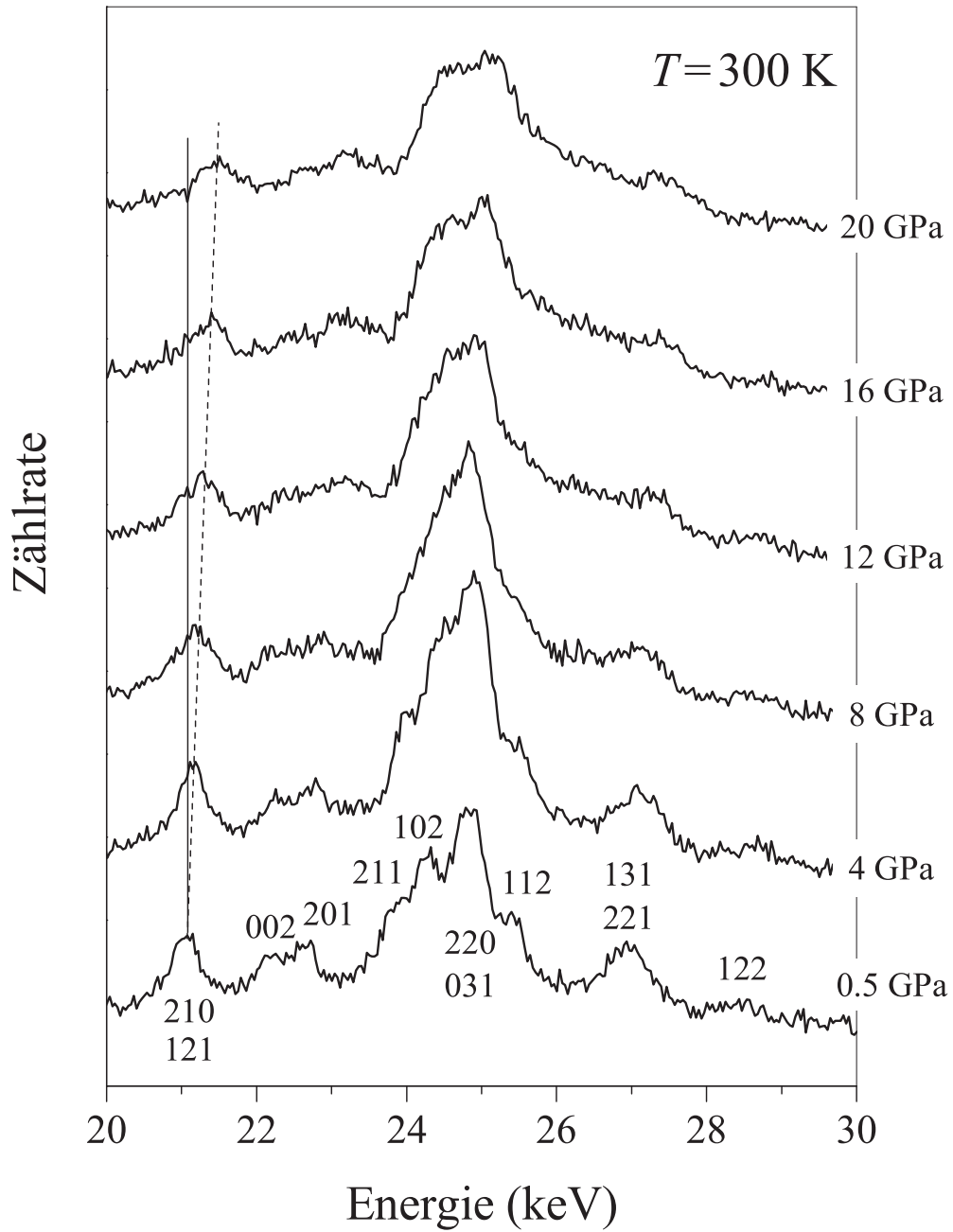


Abb. 6.6: Energiedispersive Röntgenbeugungsspektren im interval $20 \leq p \leq 30 \text{ keV}$ für Fe_3C -Partikel bei 300 K bei verschiedenen Drücken p . Die Spektren für $p > p_0$ (Normaldruck) GPa sind in y -Richtung verschoben dargestellt. In den Spektren sind nur typischen Maxima für orthorhombische Struktur zu erkennen. Die vertikale durchgezogene bzw. die gestrichelte Linie zeigen jeweils die Lage des (210)-Bragg-Reflexes bei Normaldruck p_0 bzw. $p > p_0$.

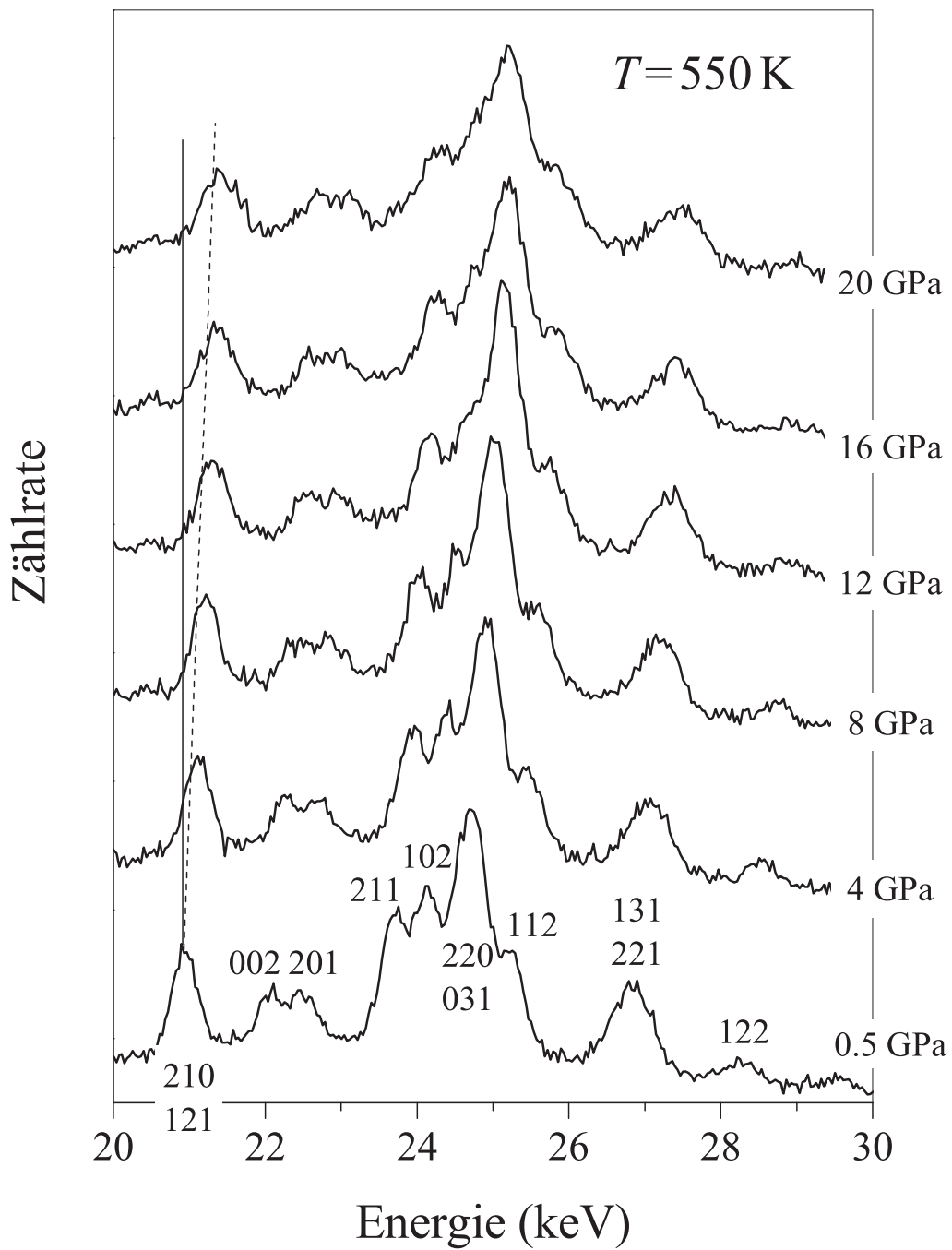


Abb. 6.7: Energie dispersive Röntgenbeugung für die Fe_3C -Partikel bei $T = 550 \text{ K}$. Ansonsten ist die Darstellung die gleiche wie im Abb. 6.6.

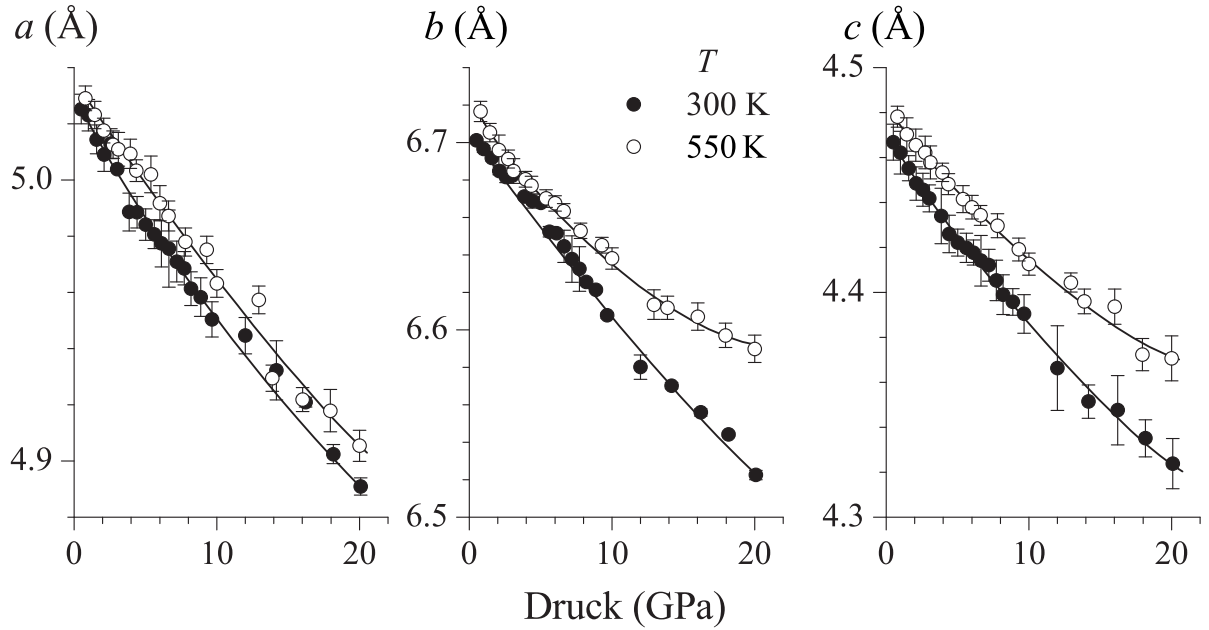


Abb. 6.8: Gitterkonstanten der Fe_3C -Partikel bei 300 K (gefüllte Kreise) und 550 K (offene Kreise) in Abhängigkeit vom Druck p .

In Abbildung 6.9 ist die Druckabhängigkeit der relativen Volumenänderung V/V_0 von Fe_3C bei 300 K und 550 K dargestellt. Hier bezeichnet V_0 das Volumen der Elementarzelle bei Normaldruck. Der Verlauf der Druckabhängigkeit des V/V_0 ist für $T = 550$ K und 300 K unterschiedlich. Mit zunehmendem Druck ist bei 300 K die Änderung des Volumens deutlich größer als bei 550 K, was auf ein Weichwerden des Kristallgitters mit abnehmender Temperatur hindeutet. Die Birch-Murnaghan-Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen Kompressionsmodulus B_0 und Druck p und relativer Volumenänderung V/V_0 :

$$P = \frac{3}{2}B_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \left(1 - \left(\frac{3}{4} \frac{\partial B_0}{\partial P} - 4 \right) \right) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \quad (34)$$

Hier bezeichnet B_0 das isothermale Kompressionsmodulus bei Normaldruck und B'_0 die erste Ableitung von B_0 nach p . Trotz vieler Einschränkungen (siehe Anhang A2) definiert diese Formel mit Erfolg die Kompressibilität der Festkörper unter Druck. Eine ausführliche Herleitung dieser Formel ist in Anhang A2 zu finden. Die Bestimmung des Kompressionsmoduls der Fe_3C -Partikel geschieht versuchsweise mit Hilfe der Birch-Murnaghan-Gleichung (Gl. 34). Durch Anpassung dieser Formel an die experimentellen

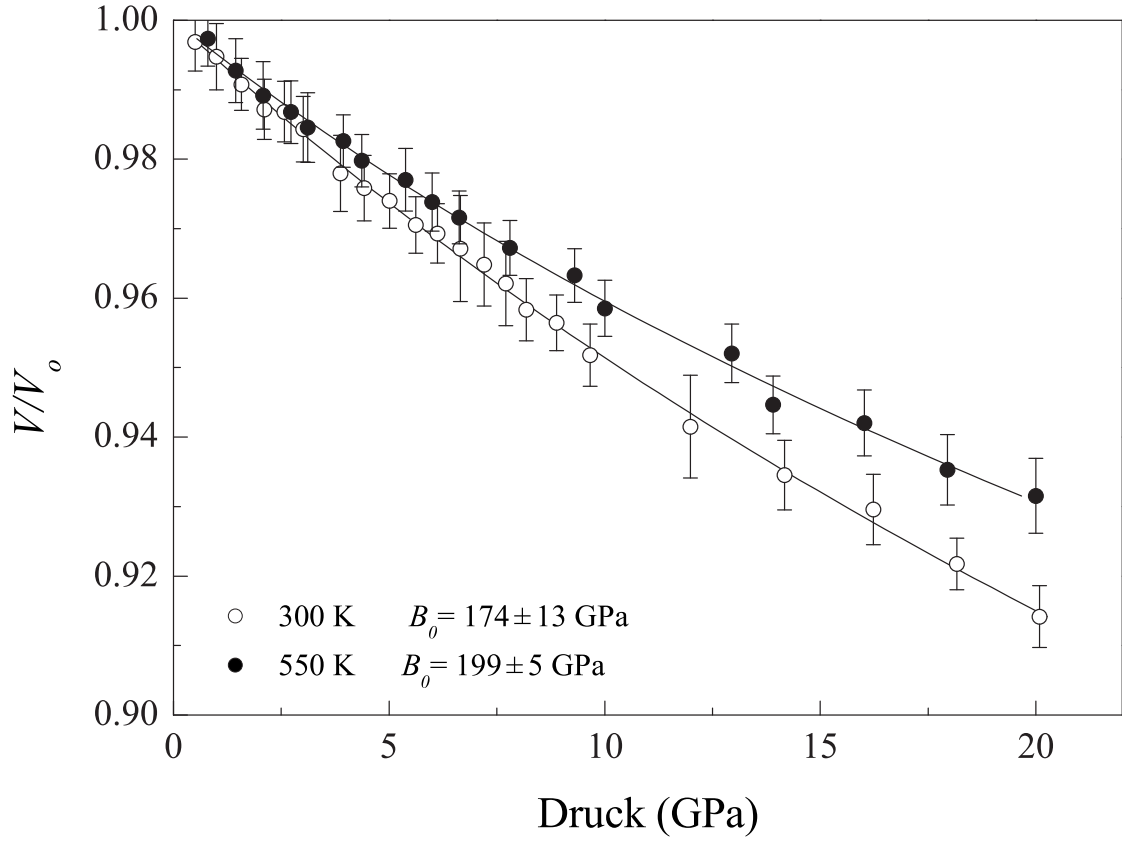


Abb. 6.9: Zustandsgleichung der Fe_3C -Partikel bei 300 K (offene Kreise) und 550 K (gefüllte Kreise).

Ergebnisse werden B_0 und B'_0 und V_0 für 300 K und 550 K berechnet. Bei der Auswertung der Ergebnisse ist das Volumen V_0 als ein freier Parameter gewählt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.3 gegeben. Das berechnete V_0 stimmt sehr gut mit dem aus den energiedispersiven Röntgenbeugung erhaltenen Gitterkonstanten berechneten Wert für $V_0 = 150.4 \text{ \AA}^3$ überein.

Temperatur (K)	a (\AA)	b (\AA)	c (\AA)	V_0 (Gitter) (\AA^3)	B_0 (GPa)	B'_0	$V_0(\text{BMG})$ (\AA^3)
300	5.02	6.70	4.46	150.4 ± 0.1	174 ± 13	5.9 ± 1.0	150.9
550	5.03	6.72	4.48	151.2 ± 0.2	199 ± 5	9.7 ± 2.6	151.7

Tab. 6.3: Die Gitterkonstanten, die aus Gitterkonstanten berechneten V_0 (Gitter) und durch Anpassung der Birch-Murnaghan-Gleichung an die experimentell Daten berechneten $V_0(\text{BMG})$, B_0 und B'_0 der Fe_3C -Partikel bei 300 K und 550 K.

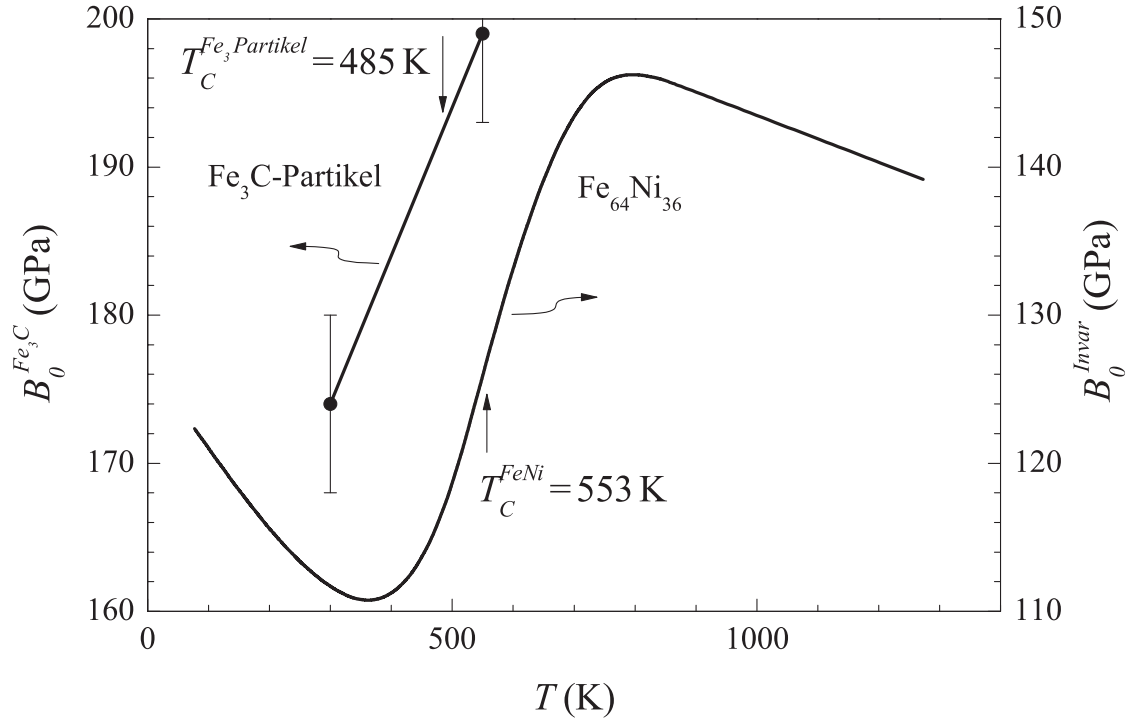


Abb. 6.10: Temperaturabhängigkeit des Kompressionsmodulus B_0 von Fe_3C -Partikeln und einer $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$ -Invar-Legierung.

In Abbildung 6.10 sind das berechnete Kompressionsmodul B_0 von Fe_3C -Partikeln bei 300 K und 550 K und die Temperaturabhängigkeit des Kompressionsmoduls einer $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$ -Invar-Legierung dargestellt. Das Kompressionsmodul bei 300 K und 550 K wurde als $B_0(300\text{K}) = 174 \pm 13$ GPa bzw. $B_0(550\text{K}) = 199 \pm 5$ GPa bestimmt. Die $B_0(300\text{K})$ - und $B'_0(300\text{K})$ -Werte sind fast gleich mit dem Wert von Bulk Fe_3C [143,171,172].

Die Abnahme des Kompressionsmoduls bei Unterschreiten der Curie-Temperatur ist typisch für Invar-Legierungen [17,25] und wie man in Abbildung 6.10 sieht, tatsächlich ähnlich für die Fe_3C -Partikel, für die das Kompressionsmodul bei 550 K deutlich größer als bei 300 K ist. Der Unterschied beträgt etwa 14 % und ist damit vergleichbar mit dem in einem ähnlichen Temperaturbereich experimentell gefundenen Unterschied des Kompressionsmoduls einer $\text{Fe}_{66}\text{Ni}_{34}$ -Invar-Legierung [25]. Mit Hilfe von Ultraschallgeschwindigkeitsmessungen unter Druck haben auch Dodd et al. eine Abnahme der elastischen Konstanten wie z.B. des Youngschen Moduls oder C_L unterhalb der Curie Temperatur an Bulk- Fe_3C beobachtet [173].

Die anomale Temperaturabhängigkeit des Kompressionsmoduls und der elastischen Konstanten zusammen mit dem Verhalten der thermischen Ausdehnung von Bulk- und Partikeln- Fe_3C deuten also darauf hin, dass wie in FeNi-Invar Moment-Volumen-Instabilitäten (MVI) auch in Fe_3C vorhanden sind. Neben dem Grundzustand, dem sogenannten HM-Zustand eines solchen Systems mit MVI, existiert ein zweiter angeregter Zustand, der LM-Zustand (siehe Abbildung 2.9) bei kleineren Volumina. Da sich durch äußeren Druck das Volumen der Probe verringert, kann so mit steigendem Druck in diesem Modell der LM-Zustand zunehmend begünstigt. Auch durch Steigerung der Temperatur kann die Besetzung des LM-Zustandes erhöht werden. Bei hohen Temperaturen sind daher größere Drücke notwendig, um das Material zu komprimieren. Eine Probe mit MVI ist bei hohen Temperaturen härter als bei tiefen Temperaturen.

Die Birch-Murnaghan-Gleichung beschreibt das elastische Verhalten *isotroper* Festkörper unter Druck. Wie in Abbildung 6.8 zu erkennen, ist die Druckabhängigkeit der Gitterkonstanten offensichtlich nicht isotrop. Daher kann die Auswertung unserer experimentellen Ergebnisse mit dieser Gleichung nicht das exakte Verhalten von Fe_3C wiedergeben, sondern nur näherungsweise die elastischen Eigenschaften beschreiben.

Die Ergebnisse der energiedispersiven Röntgenbeugungsexperimente unter Druck können nur Informationen über die Änderung der Gittereigenschaften von Fe_3C geben. Ob eine Invar typische magnetische Instabilität in Fe_3C tatsächlich vorhanden ist, kann allein mit der Untersuchung Druckabhängigkeit der Gitterkonstanten und Temperaturabhängigkeit des Kompressionsmoduls nicht entschieden werden. Dazu braucht es der Kenntnis der Druckabhängigkeit des magnetischen Moments oder damit verknüpfter magnetischer Parameter, die jedoch durch Mössbauer-Spektroskopie oder XMCD-Untersuchungen unter Druck ermittelt werden können.

6.5 Magnetischer Röntgen-Zirkular-Dichroismus unter hohem Druck

Eine direkte Methode, Moment-Volumen-Instabilitäten zu untersuchen, ist die Messung der Magnetisierung und damit verknüpfter Parameter unter Druck. Verschiedene experimentelle Techniken wie Mössbauer Spektroskopie [59–61], XES [76] und XMCD [73,75] wurden schon für die Untersuchungen magnetischer Eigenschaften verschiedener Invar-Legierungen unter Druck erfolgreich eingesetzt. Da für Mössbauer-Spektroskopie das ^{57}Fe Isotop erforderlich ist, hat diese Methode einen Nachteil. Bei der Herstellung von Fe_3C braucht man eine unrealistisch große Menge von ^{57}Fe , um einen relativ großen Anteil von ^{57}Fe in Fe_3C und damit ein messbares Signal bei der Mössbauer-Spektroskopie zu erhalten. Daher ist diese Methode für Fe_3C nicht einsetzbar. Wir haben deswegen die magnetische Instabilität von Fe_3C mit der XMCD-Methode untersucht. XMCD unter Druck hat auch einen Nachteil. Aufgrund der großen Absorption der Diamanten, die bei der Erzeugung von hohen Drücken benutzt werden, kann man für Übergangsmetalle nur im Bereich größerer Energie, nämlich an der K-Kante, arbeiten.

Abbildung 6.11a zeigt die Fe-K-Kante von XAS-Spektren (**X**-Ray **A**bsorption **S**pectroscopy) für Fe und Fe_3C -Partikel. Die Spektren lassen Folgendes erkennen. Erstens ist die Lage der Absorptionskanten von Fe und Fe_3C identisch. Da die Lage der Kante sich mit steigender chemischer Wertigkeit des Absorberatoms zu höherer Energie verschiebt, hat das Fe in Fe_3C die gleiche chemische Wertigkeit wie metallisches Eisen. Zweitens ist in beiden Spektren eine Schulter bei ungefähr 7120 eV für Fe und 7115 eV für Fe_3C -Partikel zu beobachten. Oberhalb der K-Kante sind beide Spektren jedoch unterschiedlich. Weil das Fe jeweils in strukturell unterschiedlicher Umgebung vorliegt. Um genauere Aussagen über die strukturellen Verhältnisse machen zu können, müssen also die Röntgenabsorptionsspektren bei höherer Energie oberhalb der K-Kante ausgewertet werden.

Abbildung 6.11b zeigt einen Ausschnitt der aus XAS-Spektren erhaltenen XMCD-Spektren von Fe und Fe_3C -Partikel bei einem Druck von 0.5 GPa. Das XMCD-Spektrum von Fe stimmt mit den Spektren in der Literatur [161] überein. Das erste Minimum beider Spektren (I in Abb. 6.11b) liegt bei fast dem gleichen Energiewert. Für Fe_3C wird ein Maximum bei 7114 keV (II in Abb. 6.11b) beobachtet, während das XMCD-Spektrum von Fe ein mehrfach aufgespaltenes Maximum bei ungefähr 7120 keV (III in Abb. 6.11b) zeigt.

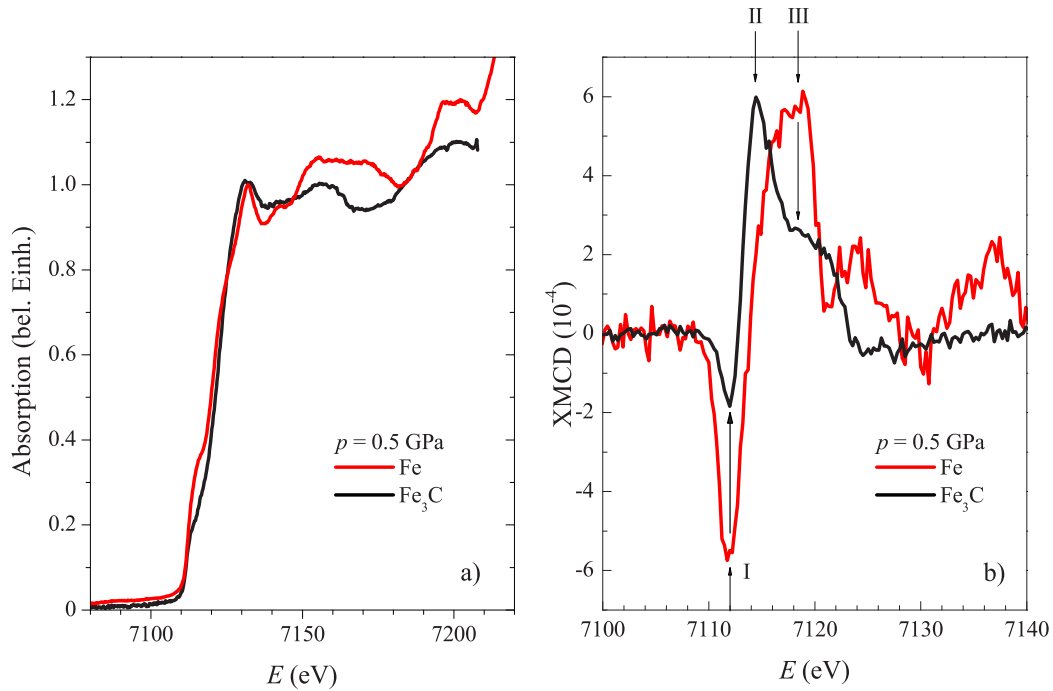


Abb. 6.11: XAS und XMCD-Spektren von Fe und Fe_3C -Partikel.

Abbildung 6.12a und b zeigen die XMCD-Spektren von Fe_3C mit zunehmendem bzw. abnehmendem Druck. Wir haben erst die Spektren von 0.5 bis zu 20 GPa mit zunehmendem Druck, danach von 20 bis zu 0.5 GPa mit abnehmendem Druck gemessen. Mit zunehmendem Druck wird die Intensität der gemessenen Spektren stetig geringer, mit abnehmendem Druck steigt sie stetig an. Das Spektrum, das zu Beginn bei $p=0.5$ GPa gemessen wurde, ist dem Spektrum, das am Ende des Experiments mit abnehmendem Druck bei $p=0.5$ GPa gemessen wurde fast gleich, das gesamte Verhalten also reversibel. Die Intensität der mit abnehmendem Druck gemessenen Spektren ist jedoch etwas größer als die der mit zunehmendem Druck gemessenen Spektren.

Das XMCD-Spektrum an der K-Kante gibt nicht in direkter Weise das Verhalten der Gesamtmagnetisierung wieder. Wie in Kapitel 3 diskutiert, können die $1s \rightarrow 4p$ Übergänge aufgrund der d-p Coulombwechselwirkung durch die besetzten d -Zustände beeinflusst werden. Man kann daher nur eine indirekte Aussage über das magnetische Moment des untersuchten Systems erhalten. Wie bei XMCD an der L-Kante, ist die Fläche unter den Spektren representative für das magnetische Moment sein. Wir haben die Flächen unter den in Abbildung 6.12 gezeigten Spektren für jeden angelegten Druck berechnet. Die Integration erfolgte im Energiebereich $7107 < E < 7125$ eV. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.13 für zunehmenden (geschlossene Punkte) und abnehmenden

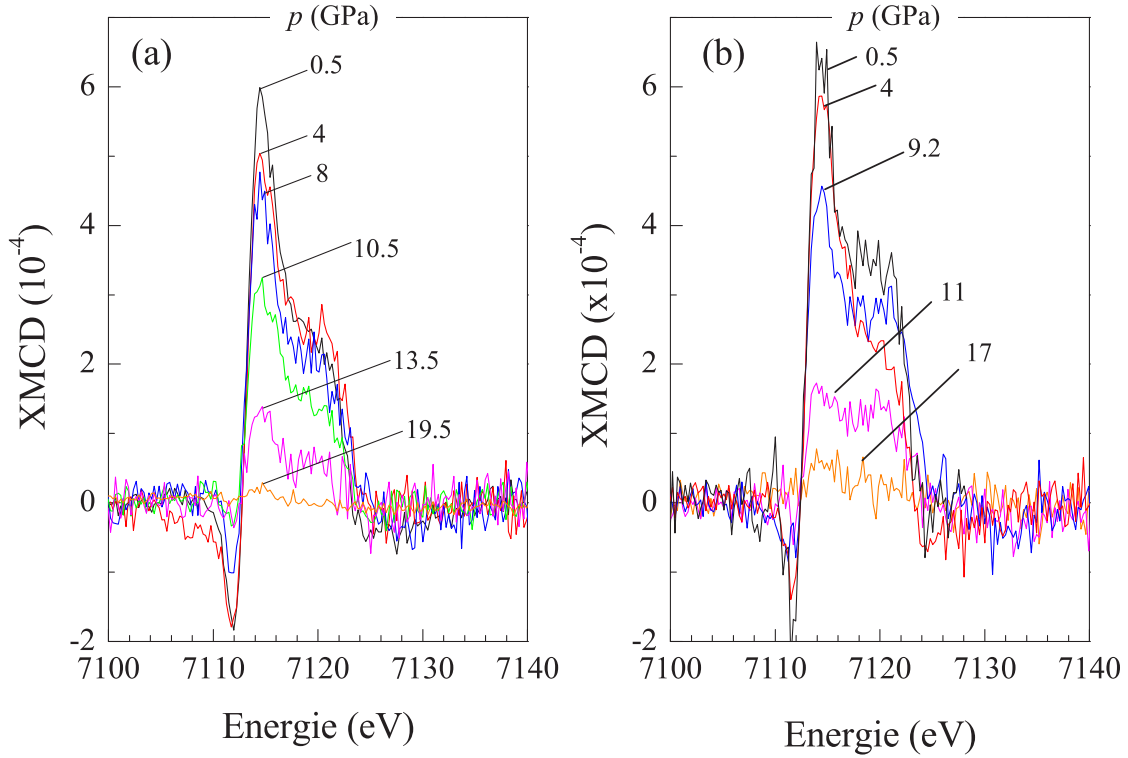


Abb. 6.12: XMCD-Spektren der Fe_3C -Partikel in Abhängigkeit des Druckes 0.5-19.5 GPa : a) bei zunehmendem, b) bei abnehmendem Druck.

(offene Kreise) Druck gezeigt. Man erkennt, dass mit zunehmendem Druck bis zu 8 GPa das XMCD-Signal nur leicht abnimmt. Im MVI-Modell bedeutet das, dass das System im HM-Zustand bis zu einer kritischen Druck von ~ 8 GPa verbleibt. Im Bereich um 10 GPa wird eine abrupte Abnahme des Signals beobachtet. Ab 15 GPa bleibt das XMCD-Signal dann relativ wieder nahezu konstant. Das entspricht für den LM-Zustand. Wir beobachten also einen deutlichen HM-LM-Übergang in der Nähe von 10 GPa. Unter der Annahme, dass die Flächen unter den Spektren proportional zum magnetischen Moment des Systems sind und die Fläche unter dem Spektrum bei $p \approx 0$ GPa einem magnetischen Moment von Fe_3C im Grundzustand von $1.8 \mu_B$ entspricht, erhält man aus der Fläche bei $p \approx 15$ GPa ein magnetisches Moment von $\mu \approx 0.4 \mu_B$ für das Moment des LM-Zustands.

Abbildung 6.13 zeigt das integrierte XMCD-Signal von Fe_3C in Abhängigkeit vom Volumen. Das Volumen bei unterschiedlichen Drücken wurde aus der energiedispersiven Röntgenbeugung bestimmt. Wie man hier sieht, dass die entstehende Volumenänderung bei dem Übergang vom HM- in den LM-Zustand stets in der Größenordnung von etwa 5 % hat. Sie ist vergleichbar mit der experimentell bestimmten und theoretisch berech-

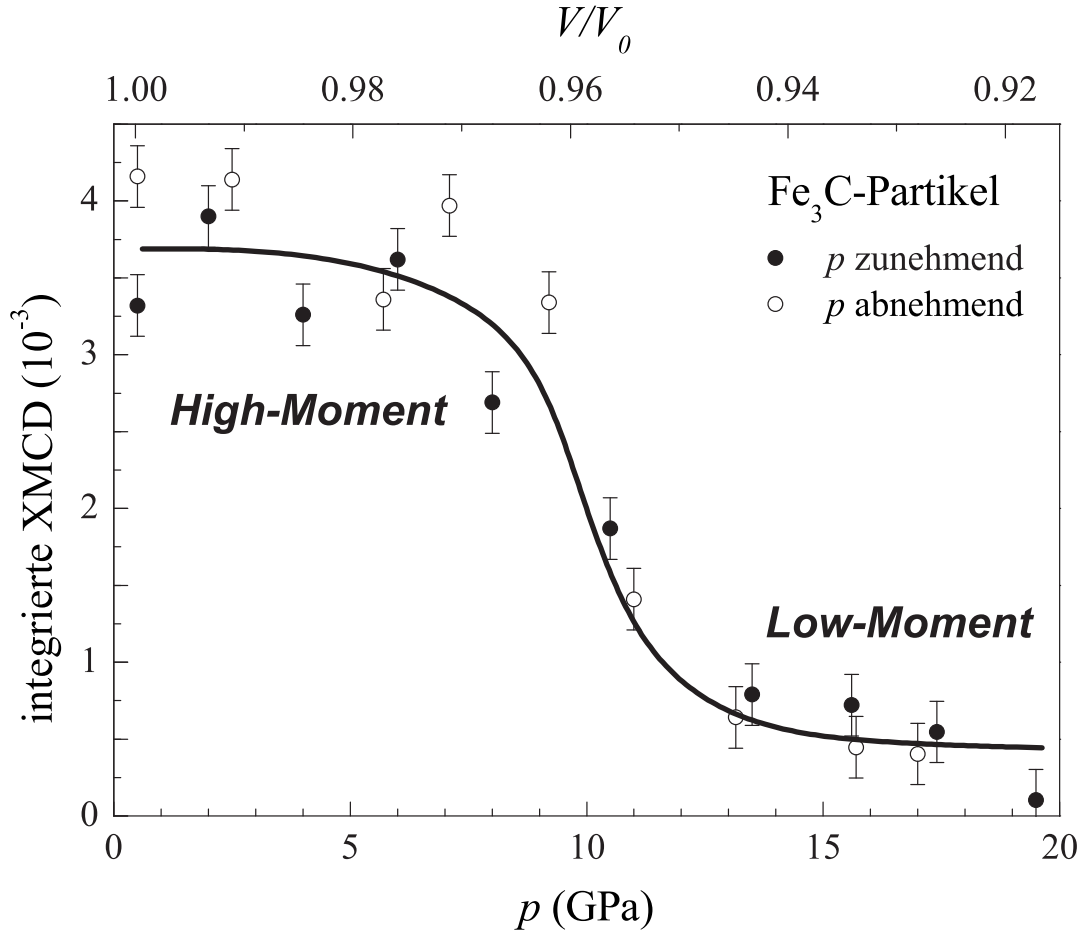


Abb. 6.13: Integrierte XMCD-Intensität der Fe_3C -Partikel in Abhängigkeit vom Druck und Volumen.

neten Volumenänderung für verschiedene Invar-Legierungen wie $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ und $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$.

Der kritische Druck $p_c \approx 10$ GPa, um einen HM-LM-Übergang für Fe_3C zu beobachten, ist deutlich größer als bei anderen Invar-Legierungen wie z.B. $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ ($p_c=5$ GPa) oder $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$ ($p_c=4$ GPa). Der unterschiedliche p_c -Wert kann mit dem Kompressionsmodul von Fe_3C erklärt werden. Da das Kompressionsmodul von Fe_3C bei 300 K ($B_0=174$ GPa) größer als das von $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ ($B_0=110$ GPa) und $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$ ($B_0=78$ GPa) ist, wird ein entsprechend größerer Druck benötigt, um einen HM-LM-Übergang zu induzieren.

Die Frage, ob dieser Übergang mit dem Absinken der Curie-Temperatur zu tun hat, bleibt jedoch offen. Um die Druckabhängigkeit von T_C zu bestimmen wurde die AC-Suszeptibilität der Fe_3C -Partikel unter Druck gemessen. Dazu wurde die in Kapitel 5.6 erklärte Druckzelle verwendet, mit welcher ein Druck von bis zu 8 GPa erreicht werden kann. Zum Schutz der verwendeten Druckzelle wurden Messungen auf eine Maximal-

temperatur von 400 K begrenzt.

In Abbildung 6.14 ist die Temperaturabhängigkeit der AC-Suszeptibilität der Fe_3C -Partikel für verschiedene Drücke bis zu $p = 7.7$ GPa dargestellt. Aus der bei $p = 0$ GPa gemessenen AC-Suszeptibilität wurde ein $T_C = 485$ K bestimmt. Dieser Wert stimmt gut mit der aus SQUID-Messungen erhaltenen Curie-Temperatur überein. In der bei $p = 0$ GPa gemessenen AC-Suszeptibilität-Kurve steigt die Suszeptibilität mit steigender Temperatur bis kurz vor Erreichen von T_C allmählich an und ein deutlicher Hopkinson-Peak bei $T \approx 400$ K ist zu beobachten [174]. Mit zunehmendem Druck wird dieser Peak erst abgeflacht und verschwindet für $p = 3.5$ GPa. Eine solche Druckabhängigkeit des Hopkinson-Peaks wurde schon für ungeordnete $\text{Fe}_{70}\text{Pt}_{30}$ -Invar-Legierungen beobachtet [71].

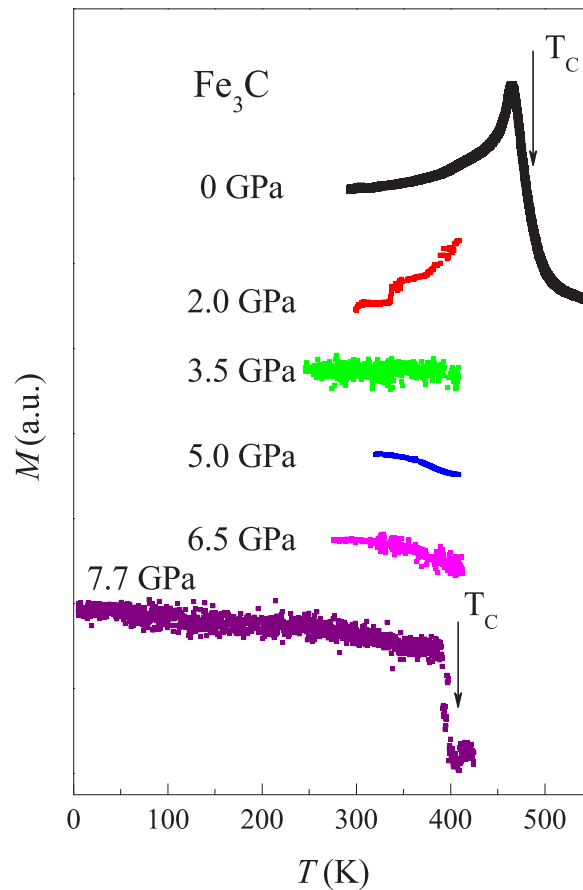


Abb. 6.14: AC-Suszeptibilität der Fe_3C -Partikel bei verschiedenen Drücken p . Die Pfeilen zeigen jeweils die Curie-Temperaturen bei $p=0$ und 7.7 GPa. Die bei $p=0$ GPa gemessene Magnetisierung wurden ohne Druckzelle gemessen.

Die maximale Temperatur $T < 400$ K ist nicht hoch genug, um T_C für Drücke zwischen $2 \text{ GPa} \leq p \leq 6.5 \text{ GPa}$ zu beobachten. Erst ab $p = 7.7 \text{ GPa}$ wird ein $T_C \approx 400 \text{ K}$ bestimmt. Unter der Annahme, dass die Curie-Temperatur von Fe_3C linear mit zunehmendem Druck abnimmt, bestimmt man für Fe_3C eine negative Änderung von T_C mit dem Druck $\frac{dT_C}{dP} = -11 \text{ K/GPa}$. Diese Änderung ist kleiner als der anderer Invar-Legierungen wie $\text{Fe}_{68}\text{Ni}_{32}$ ($\frac{dT_C}{dP} = -35 \text{ K/GPa}$) und $\text{Fe}_{70}\text{Pt}_{30}$ ($\frac{dT_C}{dP} = -30 \text{ K/GPa}$). Dies kann wieder mit dem vergleichsweise größeren Kompressionsmodul von Fe_3C erklärt werden.

Aus der Druckabhängigkeit der T_C berechnet man eine T_C von 385 K bei $p = 15 \text{ GPa}$. Das bedeutet, dass die Fe_3C -Partikel bei diesem Druck immer noch eine T_C deutlich oberhalb der Zimmertemperatur haben. Erst ab einem Druck von ungefähr 18 GPa erhält man eine T_C , die kleiner als Zimmertemperatur ist. Wir können daher schließen, dass der in Abbildung 6.13 dargestellte Übergang bei ungefähr $p = 12 \text{ GPa}$ einen HM-LM-Übergang darstellt, nicht jedoch einen FM-PM-(Paramagnetischen) Übergang.

Wie in Abbildung 6.13 zu sehen ist, wird kein hysteretisches Verhalten für die integrierte Fläche unter den Spektren für zu- und abnehmenden Druck beobachtet. Während das druckabhängige Hyperfeinfeld von $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ kein hysteretisches Verhalten zeigt [59–61], haben Odin et al. [73,75] ein hysteretisches Verhalten für das Integrierte XMCD-Signal von $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$ beobachtet (siehe Abb. 2.11). Die Ursache für ein solche Hysterese von $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$ bleibt jedoch unklar. Für ungeordnete $\text{Fe}_{70}\text{Pt}_{30}$ haben Matsushita et al. aber ein AF oder Spin-Glas artige neue magnetische Phase bei hohen Drücken ($p \simeq 7 \text{ GPa}$) beobachtet. Es ist daher zu vermuten, dass diese neue AF-Phase zu einem sog. Pinning-Effekt führen kann, was eine Erklärung für das durch Odin et al. [73,75] beobachteten hysteretischen Verhalten des Integrierte XMCD-Signals von $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$ sein kann.

Im Rahmen der *local spin density approximation* (LSDA) mit *generalized gradient approximation* (GGA) haben Vočadlo et al. [175] theoretisch die Druckabhängigkeit der Gesamtenergie und des magnetischen Moments von Fe_3C berechnet. Das Ergebnis dieser Berechnungen ist in Abbildung 6.15 (offene Kreise) dargestellt. Danach das magnetische Moment von Fe in Bulk- Fe_3C eine deutliche Abnahme erst oberhalb eines Druckes von 40 GPa zeigt und man erreicht einen NM-Zustand bei einem Druck von 60 GPa . Zum Vergleich ist in dieser Abbildung das aus unsere XMCD-Untersuchungen erhaltenen integrierte XMCD-Signal auch dargestellt. Wie man hier sieht, ist der theoretisch berechneten Druck von 60 GPa für einen FM-NM-Übergang ist ungefähr 3 mal grösser als der Druck, in dem wir einen LM-NM-Übergang beobachtet haben. Die Auto-

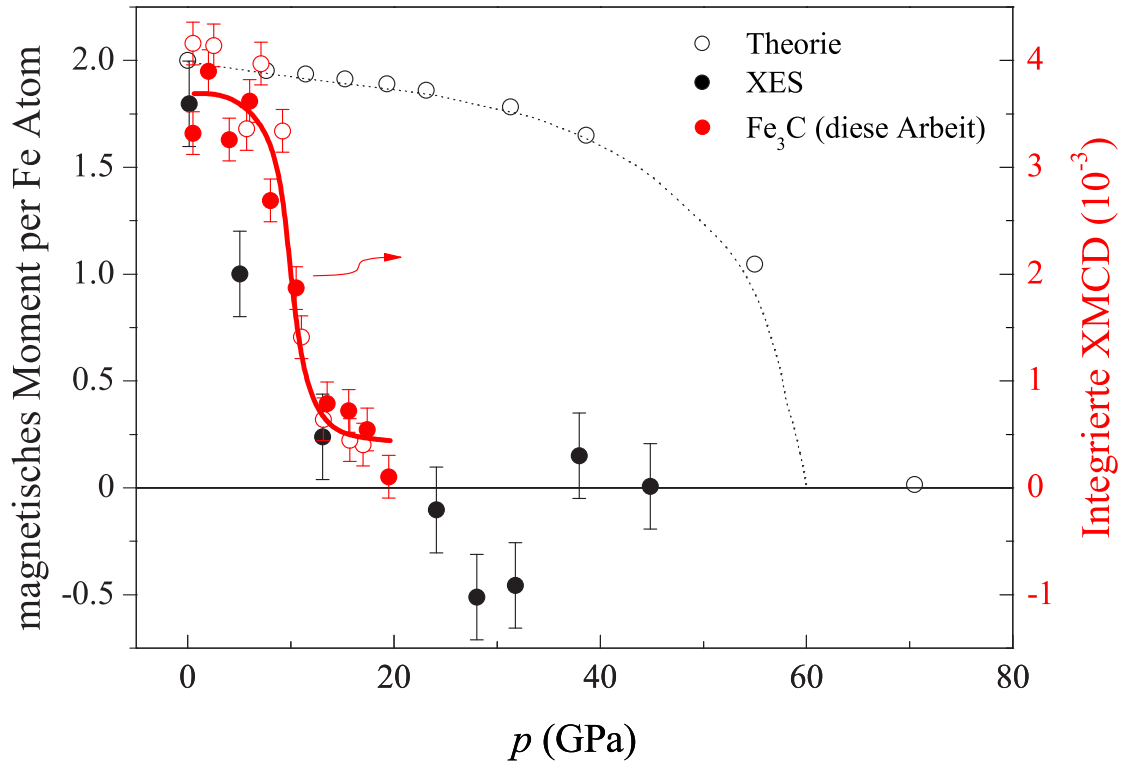


Abb. 6.15: Das theoretisch berechneten magnetische Moment (offene Kreise) [175] und das integrierten XES-Spektren von Fe_3C (geschlossene Kreise) [176] in Abhängigkeit des Druckes. Zum Vergleich ist unsere integrierte XMCD-Signal (Rote punkte) in Abhängigkeit des Druckes auch gegeben.

ren geben keinen Hinweis auf einen möglichen Druck-induzierten HM-LM-Übergang in dieser Legierung, was wir bei ungefähr 12 GPa beobachtet haben. Das Problem liegt in der Methode selbst. Nach [179] hat die GGA-Methode Schwierigkeiten um magnetische Zustand eines Systems zu definieren, in dem die FM- und NM-Zustand entartet ist.

Mit Hilfe von XES haben Lin et al. [176] die Druckabhängigkeit des magnetischen Moments von Bulk- Fe_3C experimentell untersucht und beobachtet, dass das magnetische Moment von Fe_3C mit zunehmendem Druck schneller abnimmt, als die theoretisch berechnete Druckabhängigkeit des Moments vorhersagt (siehe geschlossene Kreise in Abbildung 6.15). Das magnetische Moment von Fe in Fe_3C nimmt nach dieser Ergebnisse zunächst linear mit zunehmendem Druck ab. Ab einem Druck von ~ 25 GPa findet man kein magnetisches Signal mehr. Die Autoren vermuten, dass diese Abnahme des magnetischen Moments mit entweder dem HM-LM- oder dem FM-NM-Übergang zu tun hat. Die Ergebnisse von Lin et al. ist leider nicht aussagekräftig, um zu entscheiden, ob es

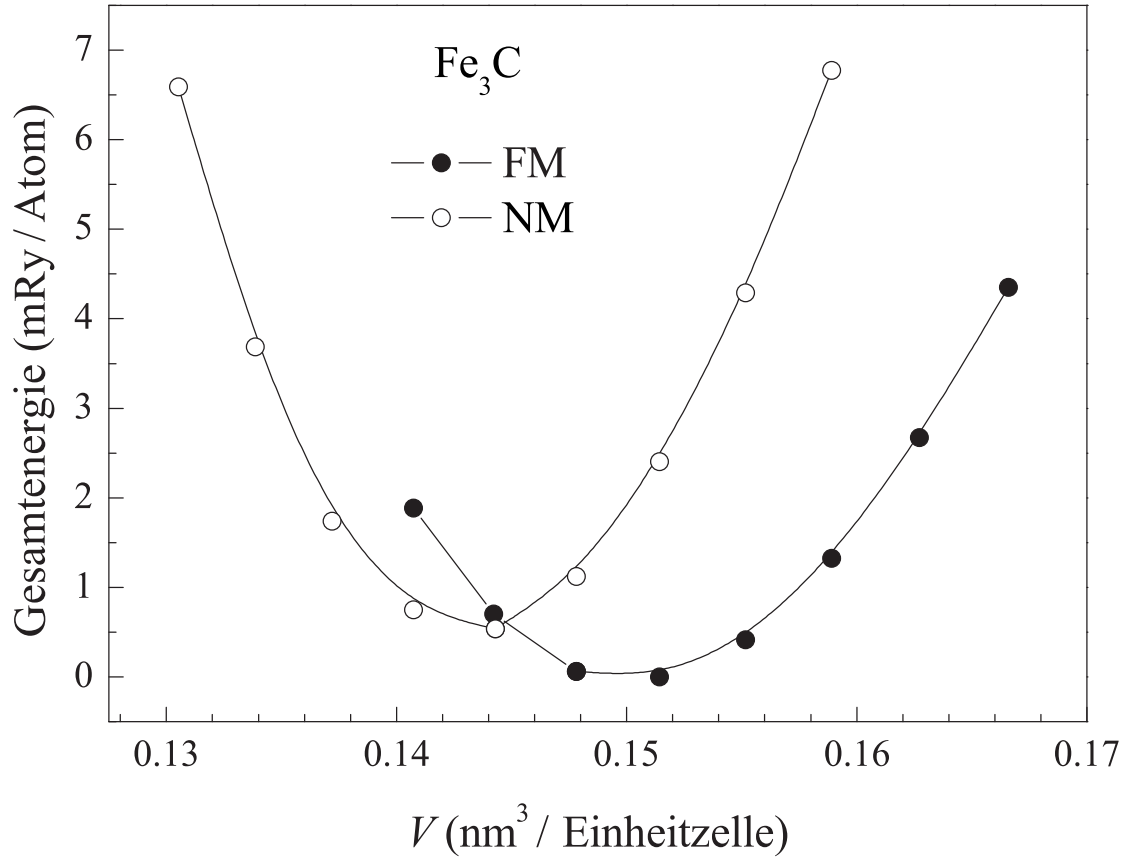


Abb. 6.16: Das theoretisch berechneten Gesamtenergie von Fe_3C in Abhängigkeit des Volumens der Einheitszelle für FM (geschlossene Kreise) und NM-Zustand (offene Kreise) [179]. Der FM-Grundzustand liegt bei $V_0 = 150 \text{ nm}^3$, während einer NM-Zustand hingegen bei kleinerem Volumen und energetisch etwa 0.5 mRy höher als FM-Zustand liegt.

eine HM-LM-Übergang in einem Druckbereich $0 \leq p \leq 15 \text{ GPa}$ gibt, da die nur drei Messpunkte zwischen 0-15 GPa haben.

Unsere experimentelle Ergebnisse der XMCD für Fe_3C hat die Interesse von Theoretiker geweckt, um die elektronische Eigenschaften von Fe_3C zu untersuchen. Mit Hilfe von *ab initio*-KorringaKohnRostoker (KKR) in *atomic sphere approximation* (ASA) Methode [177,178] haben Khmelevskyi et al. elektronische Struktur von Fe_3C bei $T = 0$ berechnet [179]. Die aus dieser Berechnung gewonnenen Gesamtenergie von Fe_3C in Abhängigkeit vom Volumen ist in Abbildung 6.16 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der FM-Grundzustand ungefähr bei $V_0 = 150 \text{ nm}^3$ liegt. Dieser Wert stimmt mit unseren experimentelle Wert von $V_0 = 151 \text{ nm}^3$ überein. Neben diesem Zustand findet man einer NM-Zustand bei kleinerem Volumen. Dieser Zustand liegt jedoch energetisch

etwa 0.5 mRy höher als FM-Zustand. Beide Zustände trifft ungefähr bei $V_0 = 145 \text{ nm}^3$. Auch dieser Wert ist in qualitativer Übereinstimmung mit den unseren experimentellen Wert für Volumen $V_0 = 144 \text{ nm}^3$, bei dem wir ein HM-LM-Übergang beobachtet haben. Diese theoretisch berechneten Gesamtenergie Darstellung von Fe_3C zeigt deutlich, dass ein MVI in Fe_3C vorhanden sein muss und so unterstützt unsere Ergebnisse von XMCD unter hohen Drücken für Fe_3C . Khmelevskiy et al. haben auch die druckabhängigkeit des magnetischen Moments von FeI und FeII-Plätze in Fe_3C -Struktur untersucht und gefunden, dass das magnetische Moment der beiden Fe-Plätze eine ähnliche druckabhängigkeit zeigt [179].

Mit der oben zitierten experimentellen und theoretischen Resultate zusammen mit der unseren experimentellen Ergebnissen von energiedispersiven Röntgenbeugung und XMCD-Experimente unter hohen Drücken für Fe_3C kann die Frage, ob Fe_3C ein Invar Legierung ist und MVI aufweist, eindeutig mit ja beantwortet werden. Allerdings muss die theoretische Erklärungsversuche des Invar-Effekts, die wir in Kapitel 2 gegeben haben, weiter für Fe_3C diskutiert werden. Die Zustandsdichte-Berechnungen haben bereits gezeigt, dass die p-Elektronen der interstitiellen C-Atome mit dem 3d-Band des Eisens hybridisieren [10–12]. Allerdings liegen die p-d-Hybridzustände weit unterhalb der Fermi Energie E_F . Die wesentliche Beitrag zur Zustandsdichte in der Nähe von E_F kommt allein aus der d-Zustände des Eisens. Es ist daher zu vermuten, dass das durch Entel et al. [91] für die Erklärung des Invar-Effekts in FeNi-Invar vorgeschlagenen $t_{2g} \rightarrow e_g$ -Szenario auch für Fe_3C gültig sein kann. Die Frage, welche Rolle das Kohlenstoff dabei spielt, bleibt jedoch offen und braucht weitere experimentelle und theoretische Untersuchungen. Dabei könnte druckabhängigkeit der EXSAF-Spektren der Fe_3C hilfreich sein, um die lokale Umgebung von Fe in Fe_3C zu untersuchen.

Da Fe_3C eine 100 % geordnete stöchiometrische Legierung ist, kann die durch Crisan et al. [83] vorgeschlagene Erklärungsätze für den Invar Effekt in Fe_3C nicht anwendbar sein. Die in [180–185] ausführlich diskutierte **Disorder Local Moment** (DLM)-Methode kann die beobachteten MVI in Fe_3C nicht richtig beschreiben. Da nach der durch Khmelevskiy et al. [179] durchgeführten theoretischen Berechnungen der DLM-Zustand für Fe_3C energetisch immer höher als FM- oder NM-Zustand liegt und daher kann für die Erklärung der beobachteten MVI in Fe_3C nicht benutzt werden.

Ob der Partikel-Charakter der untersuchten Fe_3C -Partikel ein Effekt über MVI hat, muss weiter untersucht werden. Daher müssen Fe_3C -Partikel mit verschiedenen Größen untersucht werden. Nach [186] ist es notwendig, Partikel mit einem Durchmesser von weniger als 10 nm zu untersuchen, um einen signifikanten Unterschied zum Festkörper-

Verhalten zu beobachten. Es ist daher zu vermuten, dass der Partikel-Charakter der untersuchten Fe_3C -Partikel in unserem Fall keine oder kleine Rolle spielt, da die Partikelgrößenverteilung von Fe_3C wesentlich größer als 10 nm (~ 40 nm) ist.

7. Zusammenfassung

Es war schon bekannt, dass der Thermische Ausdehnungskoeffizient von Fe_3C fast die gleiche Temperaturabhängigkeit wie der von $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ Invar-Legierungen hat. Die Frage nach der Existenz von einer Moment-Volumen-Instabilität (MVI) in Fe_3C und damit verknüpften Gitter-Anomalien steht daher im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit. In einer MVI wird eine größere Änderung des magnetischen Momentes bei kleiner Änderung des Volumens einer System beobachtet.

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Fe_3C -Partikel sind durch die Dissoziation von Eisenpentacarbonyl $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und die katalytische Oberflächenreaktion von den entstandenen Eisen-Partikeln und Ethylen (C_2H_4) in einem Heiß-Wand-Reaktor hergestellt worden. Das hergestellte Pulver ist ein Gemisch aus Zementit und Eisen Nanopartikeln. Nach einem Ätzprozess mit Salzsäure werden fast reine Fe_3C -Partikel erhalten.

Um die hergestellten Proben zu charakterisieren, wurden Röntgendiffraktometrie, TEM, HRTEM und Magnetisierungs-Messungen bei tiefen und hohen Temperaturen eingesetzt. Röntgenuntersuchungen zeigen nur die typischen Bragg-Reflexe von orthorhombische Kristallstruktur von Fe_3C . Die aus Röntgenuntersuchungen erhaltenen Gitterkonstanten von Fe_3C -Partikel sind innerhalb der Fehlergrenze vergleichbar mit den entsprechenden Bulk-Material. Morphologie und Größenverteilung der Fe_3C -Partikel wurden mit Hilfe von TEM und HRTEM-Messungen untersucht. TEM-Untersuchungen haben ergeben, dass die Partikeln eine elliptische Form mit einer Aspektverhältnis von 4:3 besitzen. Die Partikelgröße der in dieser Arbeit untersuchten Fe_3C -Nanopartikel ist ungefähr 40 nm. Mit dieser Herstellungsmethode ist es möglich, Nanopartikel mit einer Partikelgröße zwischen 10-100 nm zu präparieren. Bei HRTEM-Untersuchungen sind Gitterabstände bestimmt worden, die dem Zementit zugeordnet werden können. Ein bulkähnliches Verhalten wurde für die Magnetisierung der Fe_3C -Partikel beobachtet. Aus Röntgendiffraktometrie-Untersuchung und Magnetisierungsmessungen wurden ein Fe-Anteil in der hergestellten Probe weniger als (3 Gew.-% (9 At.-%)) erhalten.

Um der Fragen nachzugehen, ob der Kompressionsmodul der Fe_3C -Partikel Invar-typisches Softening unterhalb seiner Curie Temperatur aufweist, haben wir die Zustandsgleichung von Fe_3C bei $T = 300 \text{ K}$ ($T < T_C$) und bei $T = 550 \text{ K}$ ($T > T_C$) mit Hilfe von Energie dispersiver Röntgenbeugung unter Druck von bis zu 20 GPa untersucht. Wir haben zunächst die Gitterkonstanten und das Volumen von Fe_3C bei $T = 300 \text{ K}$ und bei $T = 550 \text{ K}$ bestimmt. Mit Hilfe der experimentell bestimmten Druckabhängigkeit des Volumens für beide Temperaturen wurde der Kompressionsmodul der Fe_3C -Partikel

über die Birch-Murnaghan-Gleichung bestimmt. Wir haben gefunden, dass der Kompressionsmodul bei 300 K ungefähr 14 % kleiner als bei 550 K ist. Dieser Unterschied ist vergleichbar mit dem in einem ähnlichen Temperaturbereich experimentell gefundenen Unterschied des Kompressionsmoduls in der $\text{Fe}_{66}\text{Ni}_{34}$ -Invar-Legierung. Ein Temperatur induzierter HM-LM Übergang soll für diese Anomalie in dem Kompressionsmodul verantwortlich sein. Bei Zimmertemperatur ist der LM-Zustand thermisch wenig besetzt. Durch ansteigenden äußeren Druck verringert sich das Volumen der Probe und so kann LM-Zustand zunehmend besetzt werden. Anders als bei Zimmertemperatur erreicht die Besetzung des LM-Zustands ihr Maximum bei hohen Temperaturen. Daher sind bei hohen Temperaturen größere Drücke nötig um das Material zu komprimieren; die Probe ist bei hohen Temperaturen härter als bei tiefer. Im Kapitel 7 werden alle Messergebnisse der energiedispersiven Röntgenbeugung vorgestellt. Die anomale Temperaturabhängigkeit des Kompressionsmoduls kann jedoch allein keine Information über die MVI in diesem System liefern.

Um einen Beweis für die Existenz der MVI in Fe_3C zu erhalten, haben wir XMCD der Fe_3C unter Druck von bis zu 20 GPa an der Fe K-Kante untersucht. Das druckabhängigen XMCD-Spektren erhaltene integrierte XMCD-Signal zeigt eine deutliche Abnahme bei ca. $p \approx 12$ GPa und bleibt bei größerem Druck nahezu konstant bis 20 GPa. Das XMCD-Signal an der K-Kante liefert keinen direkten Hinweis über die magnetischen Momente der untersuchten System. Theoretische Berechnungen zeigten jedoch, dass das 3d-Band der Nachbarnatome einen großen Einfluss auf die Größe des XMCD-Signals hat. Die Abnahme des XMCD-Signals kann daher als ein deutlicher HM-LM-Übergang berechnet werden. Die experimentellen Ergebnisse für verschiedene Invar-Legierungen wie $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ oder $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$ haben gezeigt, dass beim HM-LM-Übergänge eine Volumenänderung in der Größenordnung von etwa 5 % entsteht. Diese Volumenänderung beim HM-LM-Übergänge wird für $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ oder $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$ bei ungefähr 6 GPa erreicht. Wir haben daher die Druckabhängigkeit des Volumens von Fe_3C mit der aus den energiedispersiven Röntgenbeugungsexperimenten erhaltenen Zustandsgleichung berechnet und das integrierte XMCD-Signal der Fe_3C in Abhängigkeit des Volumens dargestellt (s. Abbildung 6.13). Die Ergebnisse zeigen, dass auch für Fe_3C beim HM-LM-Übergang eine Volumenänderung in der Größenordnung von 5% entsteht. Warum dieser Übergang für Fe_3C bei größerem Druck stattfindet, kann mit Hilfe des Kompressionsmoduls der Fe_3C -Partikel erklärt werden. Der Kompressionsmodul der Fe_3C -Partikel ist bei 300 K größer als der von $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ und $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$. Daher braucht man größere Drücke um eine Volumenänderung von 5% zu erreichen.

Allein mit XMCD-Untersuchungen ist es schwierig, der magnetischen Übergang als HM-LM-Übergang zu quantifizieren, da die Curie-Temperatur auch druckabhängig ist. Wir haben daher die AC-Suszeptibilität der Fe_3C -Partikel unter Druck gemessen, um die Druckabhängigkeit von T_C für Fe_3C zu bestimmen. Aus diesen Messungen haben wir eine Änderung von T_C mit dem Druck $\frac{dT_C}{dp} = -11$ K/GPa bestimmt und ein T_C von 385 K bei 15 GPa extrapoliert. Erst ab einem Druck von 18 GPa erhält man eine T_C , die kleiner als Zimmertemperatur ist. Wir können daher eindeutig sagen, dass der in den druckabhängigen XMCD-Untersuchungen beobachtete Übergang als HM-LM-Übergang quantifiziert werden kann.

Theoretische Untersuchungen der elektronischen Eigenschaften von Fe_3C unterstützt unsere Ergebnisse der XMCD für Fe_3C [179]. Die aus dieser Berechnung gewonnenen Gesamtenergie von Fe_3C in Abhängigkeit vom Volumen weist deutlich eine negative Anharmonizität bei kleinerem Volumen auf. Neben dem FM-Grundzustand bei V_0 , findet man einen NM-Zustand bei kleinerem Volumen, der energetisch höher als der FM-Zustand liegt. Mit der in vorherigen Kapitel zitierten frühere experimentellen Ergebnisse von Fe_3C und theoretischen Resultaten zusammen mit unseren experimentellen Ergebnissen von energiedispersiven Röntgenbeugung und XMCD-Experimente unter hohen Drücken für Fe_3C kann die Frage, ob Fe_3C ein Invar Legierung ist und MVI aufweist, eindeutig mit ja beantwortet werden. Allerdings muss die theoretische Erklärungsversuche des Invar-Effekts, die wir in Kapitel 2 gegeben haben, weiter für Fe_3C diskutiert werden. Die Zustandsdichte-Berechnungen haben bereits gezeigt, dass die p-Elektronen der interstitiellen C-Atome mit dem 3d-Band des Eisens hybridisieren [10–12]. Allerdings liegen die p-d-Hybridzustände weit unterhalb der Fermi Energie E_F . Die wesentliche Beitrag zur Zustandsdichte in der Nähe von E_F kommt allein aus den d-Zustände des Eisens. Es ist daher zu vermuten, dass das durch Entel et al. [91] für die Erklärung des Invar-Effekts in FeNi-Invar vorgeschlagenen $t_{2g} \rightarrow e_g$ -Szenario auch für Fe_3C gültig sein kann. Die Frage, welche Rolle Kohlenstoff dabei spielt, bleibt jedoch offen und braucht weitere experimentelle und theoretische Untersuchungen. Dabei könnte Druckabhängigkeit der EXAFS-Spektren der Fe_3C Hilfreich sein, um die Lokale Umgebung von Fe in Fe_3C zu untersuchen.

A Anhang

A1 Zustandsgleichung unter hohen Drücken

Eine Zustandsgleichung beschreibt das Verhalten von Festkörpern unter hohen Drücken. Die Beziehung zwischen dem Druck und dem Volumen ist meistens nonlinear, da der inter-atomare Abstand mit zunehmendem Druck immer kleiner wird, und so wird es schwierig den Festkörper zu komprimieren. Die *stiffness* vom Festkörper wird durch das Kompressionsmodul

$$B = -V \frac{\partial P}{\partial V} \quad (35)$$

charakterisiert und nimmt mit zunehmendem Druck zu. Um zu erklären, wie sich das Kompressionsmodul mit dem Druck und Volumen ändert, wurden viele Theorien über Zustandsgleichungen von Festkörpern entwickelt. (Eine Übersicht ist in [187,188] zu finden.

Ein semi-empirischer Ausdruck für Kompressibilität von Festkörpern wurde auf der Basis der *finite – strain*-Theorie erst durch Murnaghan [189] entwickelt und danach hat Birch [190] die Theorie weiterentwickelt. Nach der *finite – strain*-Theorie sind die Deformationen in den Festkörpern elastisch und es finden keine plastische Deformation in den Festkörpern statt. Man betrachte x_i und y_i als Vektor von Positionen einer Partikel im Festkörper nach bzw. vor der Deformation. Die Beziehung zwischen beiden Vektoren wird durch

$$dy_i = \frac{\partial y_i}{\partial x_i} dx_i \quad (36)$$

gegeben. Die Spannung matrix ϵ wird durch die Differenz zwischen Transformation und damit verbundene Veränderung ohne Deformation definiert und

$$\epsilon_{jk} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial y_i}{\partial x_k} \frac{\partial x_k}{\partial x_i} - \delta_{ik} \right) \quad (37)$$

wobei δ_{ik} durch

$$\delta_{ik} = \frac{\partial y_i}{\partial x_i} \frac{\partial y_i}{\partial x_i} \quad (38)$$

gegeben wird.

So erhält man das Volumen nach der Deformation

$$dV_x = dx_1 dx_2 dx_3 \quad (39)$$

und vor der Deformation

$$dV_y = dV_x \det\left(\frac{\partial y_i}{\partial x_j}\right) \quad (40)$$

Da die Dichte des Festkörpers nach und vor der Deformation gleich ist, erhält man

$$\frac{\rho_x}{\rho_y} = \det\left(\frac{\partial y_i}{\partial x_j}\right) \quad (41)$$

Betrachtet man den hydrostatischen Druck, so ist

$$x_i = y_i + \alpha y_i \quad (42)$$

α ist hier ein Konstant und wenn $\alpha < 0$ ist, bezeichnet das die Kompression des Festkörpers. So erhält man

$$\frac{\partial x_i}{\partial y_j} = (1 + \alpha) \delta_{ij} \quad (43)$$

Nach Gleichung 43 erhält man

$$\frac{\rho_x}{\rho_y} = (1 + \alpha)^{-3} \quad (44)$$

und

$$\epsilon_{jk} = \frac{1}{2}[(1 + \alpha)^{-2} - 1]\delta_{jk} = \epsilon \delta_{jk} \quad (45)$$

Daher ist

$$\frac{V_o}{V} = \frac{\rho}{\rho_o} = \frac{\rho_x}{\rho_y} = (1 + 2\epsilon)^{3/2} \quad (46)$$

Wobei ϵ die hydrostatische Spannung ist und ρ_o die Dichte bei zero Druck und ρ bei $p > 0$.

Nach der Birch-Murnaghan-Theorie kann die Energie der Deformationen E als eine Funktion von ϵ gegeben werden [190]:

$$E = \sum a_n \epsilon^n \quad (47)$$

In diesem Modell nimmt man die freie Energie F als gleich mit der Energie der Deformationen an. Benutzt man die thermodynamische Beziehung

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad (48)$$

so erhält man den Druck

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial \epsilon}\right)_T \frac{\partial \epsilon}{\partial V} = \frac{1}{3V_o}(1 + 2\epsilon)^{5/2} \sum n a_n \epsilon^{n-1} \quad (49)$$

V_o und V sind hier das Volumen bei Normaldruck bzw. im deformierten Zustand. Das Kompressionsmodul wird als Kehrwert der Kompresibilität beschreibt und durch

$$B_o = \frac{dP}{d(V_o/V)} = \frac{2}{9} \frac{a_2}{V_o} \quad (50)$$

gegeben. Benutzt die man Gleichung 49 in der Gleichung 50, so erhält man

$$P = 3B_o(1 + 2\epsilon)^{5/2}\epsilon\left(1 + \frac{\sum (n+2)a_{n+2}\epsilon^n}{2a_2}\right) \quad (51)$$

Zusammen mit der Gleichung 46 erhält man aus der Gleichung 51

$$P = \frac{3}{2} B_o \left(\frac{\rho}{\rho_o} \right)^{5/3} \frac{\sum (n+2) a_{n+2}}{2a_2} \left\{ \left(\frac{\rho}{\rho_o} \right)^{2/3} - 1 \right\}^{n+1} \quad (52)$$

Birch [190] hat aus den experimentellen Ergebnissen gefunden, dass die Terme höherer Ordnung in Gleichung 52 vernachlässigt werden können. So erhielt er

$$P = \frac{3}{2} B_o \left[\left(\frac{\rho}{\rho_o} \right)^{7/3} - \left(\frac{\rho}{\rho_o} \right)^{5/3} \right] \left(1 - \left(\frac{3}{4} \frac{\partial B_o}{\partial P} - 4 \right) \right) \left[\left(\frac{\rho}{\rho_o} \right)^{2/3} - 1 \right] \quad (53)$$

Dieser semi-empirische Ausdruck für eine Zustandsgleichung gibt natürlich nicht die exakte Beschreibung des Festkörpers unter Druck. Im experimentellen Ergebnisse wurde gefunden, dass die Birch-Murnaghan-Zustandsgleichung (Gleichung 53) immerhin schon für Volumenänderung bis zu 15% benutzt werden kann. In der Kapitel 2 haben wir schon gesehen, dass ein HM-LM-Übergang in Invar-Legierungen bei einer 5%’igen Volumenänderung durch äußeren Druck stattfinden kann. Daher haben wir unsere Ergebnisse der energiedispersiven Röntgenbugung nur mit der Birch-Murnaghan-Zustandsgleichung ausgewertet.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Das metastabile Phasendiagramm des Systems Eisen-Kohlenstoff und eine Rasterelektronenmikroskopische Gefügeabbildung eines Perlit-Gefüges.	2
1.2	Temperaturabhängigkeit des thermischen Ausdehnungskoeffizienten α für $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ - und Fe_3C -Legierungen.	3
1.3	Schematische Darstellung der Gesamtenergie und des magnetischen Moments für eine Invar-Legierung.	4
1.4	Die Curie-Temperaturen und das magnetische Moment von $(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)_3\text{C}$ ($\text{T} = \text{Ni, Mn und Cr}$) und Fe-Ni-Legierungen in Abhängigkeit von (e/a) . .	5
2.1	Temperaturabhängigkeit der thermischen Volumenausdehnung $(\Delta V/V)$ und des thermischen Ausdehnungskoeffizienten α von FM- $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ -Invar, AF- $\text{Fe}_{65}\text{Ti}_{35}$ -Invar- und $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_{13}\text{Mn}_7\text{C}_3$ -anti-invar-Legierung.	8
2.2	Temperaturabhängigkeit der longitudinalen elastischen Konstanten C_L und des Kompressionsmodul für $\text{Fe}_{66}\text{Ni}_{34}$ und Ni.	10
2.3	Temperaturabhängigkeit der magnetischer Anteil der spezifischer Wärmekapazität für verschiedener $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$ -Legierung.	11
2.4	Bestimmung der Gitterkonstanten von fcc-Fe	13
2.5	Konzentrationsabhängigkeiten des Energieeifferenz zwischen γ_1 und γ_2 -Zuständen des γ -Fe in FeNi-Legierungen	14
2.6	Hyperfinefeld für γ -Fe in Abhängigkeit vom Volumen.	15
2.7	Bindungsoberflächen für krz-Fe und geordnetes Fe_3Ni	17
2.8	Theoretisch berechnete Gesamtenergie und magnetische Momente von Fe_3Ni bei $T=0$ K.	18
2.9	Schematische Darstellung der Gesamtenergie und des magnetischen Moments als Funktion des Volumens der Einheitszelle für Invar- und anti-Invar-Verhalten (a und c).	19
2.10	Druckabhängigkeit des Hyperfinefelds B_{eff} , Magnetisierung M und Curie Temperaturen T_C von verschiedenen Invar-Legierungen.	20
2.11	Druckabhängigkeit der XMCD-Signal von geordnete und ungeordnete $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$ -Invar-Legierung.	21

2.12	Druckabhängigkeit des XES-Signals von $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$ -Invar-Legierung.	22
2.13	Die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Moments von $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ und $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_{13}\text{Mn}_7\text{C}_3$ im paramagnetischen Bereich.	23
2.14	Die Ergebnisse von ab-initio Rechnungen von Schilfgaarde et al.	25
2.15	Elektronische Ladungsverteilung bei e_g und t_{2g} -Orbitalen im fcc-Gitter. .	27
2.16	Theoretisch Berechnete Besetzung der Orbitalzustände mit e_g - und t_{2g} - Symmetrie und Gesamtenergie in Abhängigkeit vom Wigner-Seitz-Radius r_{WS} und die Energie-Eigenwerte der e_g - und t_{2g} -Zustände am X-Punkt in der Brillouinzone in Abhängigkeit vom Volumen für Fe_3Ni	28
2.17	Schematische Darstellung der Besetzungsänderung der spinaufgespaltenen elektronischen Zustandsdichten in Anti-invar und Invar.	29
3.1	Absorption eines rechts- und linkszirkular polarisierten Photons in den 2p-Rumpfniveaus.	35
3.2	Absorption eines rechts-zirkular polarisierten Photons aus einem $2p_{3/2}$ bzw. $2p_{1/2}$ -Rumpfniveau und Übergangswahrscheinlichkeit in den 3d- Zustände.	37
3.3	Absorptionsspektren an der L_3 und L_2 -Kante eines Übergangsmetalls für rechts- bzw. linkspolarisiertes Röntgenlicht.	41
4.1	Position der Oktaeder - und Tetraederlücken im fcc-, bcc- und hcp-Gitter	43
4.2	(001), (100) und (010) Projektionen von Kristallstruktur der Fe_3C - Legierung und die lokale Umgebung des C-Atoms und die senkrecht zur c-Achse gestapelte Schichten aus dreiseitigen Prismen in der Fe_3C Kris- tallstruktur.	45
4.3	Die Gitterkonstanten von Fe_3C in Abhängigkeit von Temperaturen zwi- schen 4 und 600 K.	47
5.1	Experimenteller Aufbau zur Herstellung der Fe_3C -Partikel	50
5.2	Schematische Darstellung einer Membran-Diamant Druckzelle.	52
5.3	Die Verschiebung der Wellenlänge des R_1 -Fluoreszenzspektrums des Ru- bins in Abhängigkeit vom Druck	53
5.4	Schematischer Aufbau des Messplatzes ID24 im ESRF	56

5.5	Schematische Darstellung der für Magnetisierungsmessungen unter Druck verwendeten Druckzelle.	58
6.1	Das mit der Cu-K $_{\alpha}$ erhaltenen Röntgendiffraktogramm der Fe $_3$ C-Partikel.	60
6.2	TEM-Aufnahme und Partikelgrößenverteilung von geätzten Fe $_3$ C-Partikel	61
6.3	HRTEM-Aufnahmen eines geätzten Fe $_3$ C-Partikels	62
6.4	Die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung der ungeätzten und geätzten Fe $_3$ C-Partikel.	64
6.5	Feldabhängigkeit der Magnetisierung von geätzten Fe $_3$ C-Partikeln.	65
6.6	Energiedispersive Röntgenbeugungsspektren für Fe $_3$ C-Partikel bei 300 K bei verschiedenen Drücken p.	68
6.7	Energiedispersive Röntgenbeugungsspektren für Fe $_3$ C-Partikel bei 550 K bei verschiedenen Drücken p.	69
6.8	Gitterkonstanten der Fe $_3$ C-Partikel bei 300 K (gefüllte Kreise) und 550 K (offene Kreise) in Abhängigkeit vom Druck p.	70
6.9	Zustandsgleichung der Fe $_3$ C-Partikel bei 300 K und 550 K.	71
6.10	Temperaturabhängigkeit des Kompressionsmodulus B_0 von Fe $_3$ C-Partikeln und einer Fe $_{64}$ Ni $_{36}$ -Invar-Legierung.	72
6.11	XAS und XMCD-Spektren von Fe und Fe $_3$ C-Partikel.	75
6.12	XMCD-Spektren der Fe $_3$ C-Partikel in Abhängigkeit des Druckes 0.5-19.5 GPa.	76
6.13	Integrierte XMCD-Intensität der Fe $_3$ C-Partikel in Abhängigkeit vom Druck und Volumen.	77
6.14	AC-Suszeptibilität der Fe $_3$ C-Partikel bei verschiedenen Drücken.	78
6.15	Das theoretisch berechneten magnetische Moment und das integrierten XES-Spektren von Fe $_3$ C in Abhängigkeit des Druckes.	80
6.16	Das theoretisch berechneten Gesamtenergie von Fe $_3$ C in Abhängigkeit des Volumens der Einheitszelle.	81

Tabellenverzeichnis

4.1	Übersicht über die Geometrie der Zwischengitterplätze	44
4.2	Thermische Ausdehnungskoeffizient von $(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)_3\text{C}$ (T= Ni, Mn und Cr)-Legierungen	46
6.1	Die aus Röntgendiffraktometrie berechneten Gitterkonstanten der Fe_3C -Partikel bzw. entsprechenden Bulkmaterial.	59
6.2	Die aus Röntgendiffraktometrie bzw. HRTEM berechneten Netzebenenabstände d_{101} und d_{010} der Fe_3C -Partikel.	63
6.3	Die Gitterkonstanten, die aus Gitterkonstanten berechneten V_0 und durch Anpassung der Birch-Murnaghan-Gleichung an die experimentell Daten berechneten V_0 , B_0 und B'_0 der Fe_3C -Partikel bei 300 K und 550 K. . . .	71

Literatur

- [1] W. Pepperhoff and M. Acet, *Constitution and Magnetism of Iron and its Alloys*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, (2001).
- [2] W. Pepperhoff, Unveröffentlicht.
- [3] Ch. E. Guillaume, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, **125**, 235, (1897).
- [4] M. Acet, B. Gehrmann, E. F. Wassermann, H. Bach und W. Pepperhoff, J. Magn. Magn. Mater., **232**, 221, (2001).
- [5] I. G. Wood, Lidunka Vočadlo, K. S. Knight, D. P. Dobson, W. G. Marshall, G. D. Price und J. Brodholt, J. Appl. Cryst., **37**, 82, (2004).
- [6] V. L. Moruzzi, P. M. Marcus, J. Kübler, Phys. Rev. B, **39**, 6957, (1989).
- [7] T. Schneider, Doktorarbeit, *Über die erhöhte thermische Ausdehnung von 3d-Übergangsmetalllegierungen (Antiinvar-effekt)*, Universität Duisburg, (1996).
- [8] B. Gehrmann, Doktorarbeit, *Magnetovolumen-Effekte und Martensitische Transformation in Fe-Co und Fe-Ni-Co-Legierungen*, Universität Duisburg, (2000).
- [9] W. Stamm, Doktorarbeit, *Strukturelle und magnetische Inhomogenitäten in kubisch flächenzentrierten 3d-Invarlegierungen* Universität Duisburg, (2000).
- [10] J. Häglund, G. Grimvall und T. Jarlborg, Phys. Rev. B, **44**, 2914, (1991).
- [11] E. J. D. Garba und R. L. Jacobs, J. Phys. Chem. Solids, **50**, 101, (1989).
- [12] W. C. Chiou Jr. und E. A. Carter, Surface Science, **530**, 87, (2003).
- [13] S. F. Matar, J. Alloys and Compounds, **345**, 72, (2002).
- [14] W. Koch, W. Jellinghaus und H. Rohde, Arch. Eisenhüttenwes., **31**, 183, (1960).
- [15] T. Shigematsu, J. Phys. Soc. Jpn., **37**, 940, (1974).
- [16] G. Beranger, F. Duffaut, J. Morlet und J. F. Tiers, *The Iron-Nickel Alloys*, Lavoisier Publishing, p.289, (1996).
- [17] E. F. Wassermann, Ferromagnetic Materials, herausgegeben von K. H. J. Buschow und E. P. Wohlfahrt, Bd. 5, Kap. 3, S. 237, Elsevier, Amsterdam (1990).
- [18] E. F. Wassermann, J. Magn. Magn. Mater., **100**, 346, (1991).
- [19] M. Acet, H. Zähres, W. Stamm, E. F. Wassermann und W. Pepperhoff, Physica B, **161**, 67, (1989).
- [20] M. Acet, T. Schneider, H. Zähres, E. F. Wassermann und W. Pepperhoff, J. Appl. Phys., **75**, 7015, (1994).

- [21] T. Schneider, M. Acet, B. Rellinghaus, E. F. Wassermann und W. Pepperhoff, Phys. Rev. B, **51**, 8917, (1995).
- [22] E. F. Wassermann, B. Rellinghaus, Th. Roessel, J. Kästner und W. Pepperhof, Eur. Phys. J. B, **5**, 361, (1998).
- [23] E. F. Wassermann, B. Rellinghaus, Th. Roessel und W. Pepperhof, J. Mag. Mag. Mater., **190**, 289, (1998).
- [24] Ch. E. Guillaume, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, **170**, 1554, (1920).
- [25] Ph. Renaud und S. G. Steinemann, Physica B, **161**, 75, (1989).
- [26] M. Shiga, K. Makita, K. Uematsu, Y. Muraoka und Y. Nakamura, J. Phys.: Cond. Mat. **2**, 1239 (1990).
- [27] U. Kawald, P. Schulenberg, H. Bach und J. Pelzl, J. Appl. Pyhs., **70**, 6537, (1991).
- [28] U. Kawald, O. Mitze, H. Bach, J. Pelzl und G. A. Saunders, J. Phys.: Condens. Matter, **6**, 9697, (1994).
- [29] Ll. Mañosa, G. A. Saunders, H. Rahdi, U. Kawald, J. Pelzl und H. Bach, J. Phys.: Condens. Matter, **3**, 2273, (1991).
- [30] Ll. Mañosa, G. A. Saunders, H. Rahdi, U. Kawald, J. Pelzl und H. Bach, Phys. Rev. B, **45**, 2224, (1992).
- [31] M. Cankurtaran, G. A. Saunders, P. Ray, Q. Wang, U. Kawald, J. Pelzl und H. Bach, Phys. Rev. B, **47**, 3161, (1993).
- [32] B. Rellinghaus, J. Kästner, T. Schneider, E. Wassermann und P. Mohn, Phys. Rev. B **51**, 2983 (1995).
- [33] B. Rellinghaus, Doktorarbeit, *Thermische Anregungen und Magnetovolumen-Effekte in $Fe_{72}Pt_{28}$ und $Fe_{65}Ni_{35-x}Pt_x$* (1995).
- [34] Th. Roessel, *Spezifische Wärme von anti-Invar-Legierungen bei hohen Temperaturen*, Dissertation, Gerhard-Mercator-Universität Duisburg (2002).
- [35] E. I. Kondorsky und V. L. Sedov, J. Appl. Phys., **31**, 331, (1960).
- [36] T. Jo, J. Phys. Soc. Jpn. **40**, 715, (1976).
- [37] S. F. Dubinin, S. K. Sidorov und E. Z. Valiev, Phys. Status Solidi B, **46**, 337, (1971).
- [38] S. K. Sidorov und A. V. Doroshenko, Phys. Status Solidi B, **16**, 737, (1966).
- [39] W. F. Schlosser, J. Phys. & Chem. Solids, **32**, 939, (1971).
- [40] J. Kanomori, J. Phys. (France) **35**, C4-131, (1974).
- [41] M. Schimizu, J. Mag. Mag. Mater., **10**, 231, (1979).

- [42] S. Kachi und H. Asano, J. Phys. Soc. Jpn, **27**, 536, (1969).
- [43] A. Kussmann und G. v. Rittberg, Z. Metallkd. **41**, 470, (1950).
- [44] M. Hayase, M. Shiga und Y. Nakamura, Phys. Status Solidi B, **46**, K117, (1971).
- [45] K. Sumiyama M. Shiga Y. Kobayashi, K. Nishi und Y. Nakamura, J. Phys. F, **8**, 1281, (1978).
- [46] K. Sumiyama, Y. Emoto, M. Shiga und Y. Nakamura, J. Pyhs. Soc. Jpn. **50**, 3296, (1981).
- [47] O. Caporaletti, G. M. Graham und K. Sumiyama, J. Mag. Mag. Mater., **10**, 136, (1979).
- [48] O. Caporaletti und G. M. Graham, J. Mag. Mag. Mater., **22**, 25, (1979).
- [49] Y. Nakamura, K. Sumiyama und M. Shiga, J. Mag. Mag. Mater., **12**, 127, (1979).
- [50] G. Dumpich, J. Kästner, U. Kirschbaum, H. Mühlbauer, J. Liang, T. Lübeck und E. F. Wassermann, Phys. Rev. B, **46**, 9258, (1992).
- [51] K. J. Tauer und R. J. Weiss, Bull. Amer. Phys. Soc., **6**, 125, (1961).
- [52] L. Kaufman, E. V. Clougherty und R. J. Weiss, Acta Metallurgica, **11**, 323, (1963).
- [53] R. J. Weiss, Proc. Roy. Phys. Soc. (London), **82**, 281, (1963).
- [54] M. Acet und E. F. Wassermann, *Magnetism and Structure in Functional Materials*, A. Planes, L. Mañosa und A. Saxena, (Eds.), Springer Series in Materials Science, (2005).
- [55] M. Acet, H. Zähres, E. F. Wassermann und W. Pepperhoff, Phys. Rev. B, **49**, 6012, (1994).
- [56] W. Keune, T. Ezawa, W. A. A. Macedo, U. Glos, K. P. Schletz und U. Kirschbaum, Physica B, **161**, 269, (1989).
- [57] W. A. A. Macedo und W. Keune, Phys. Rev. Lett., **61**, 475, (1988).
- [58] T. Shinjo and W. Keune, J. Mag. Magn. Mater. **200**, 598, (2000).
- [59] M. M. Abd-Elmeguid, U. Hobuss, H. Micklitz, B. Huck und J. Hesse, Phys. Rev. B, **35**, 4796, (1987).
- [60] M. M. Abd-Elmeguid, B. Schleede und H. Micklitz, J. Magn. Magn. Mat. **72**, 253, (1988).
- [61] M. M. Abd-Elmeguid, B. Schleede und H. Micklitz, Phys. Rev. B, **40**, 7395, (1989) und Physica B, **161**, 17, (1989).
- [62] E. Kisker, E. F. Wassermann und C. Carbone, Phys. Rev. Lett., **58**, 1784, (1987).

- [63] H. Rechenberg, L. Billard, A. Chamberod und M. Natta, J. Phys. Chem. Solids, **34**, 1251, (1973).
- [64] V. L. Sedov und O. A. Tsigelnik, Phys. Lett. A, **262**, 476, (1999).
- [65] I. N. Shabanova und N. V. Keller, Surf. Interface Anal., **32**, 114, (2001).
- [66] K. Schwarz und P. Mohn, J. Phys. F: Metal Phys., **14**, L129, (1984)
- [67] V. L. Moruzzi, P. M. Marcus, K. Schwarz und P. Mohn, Phys. Rev. B, **34**, 1784, (1986).
- [68] V. L. Moruzzi, *Band Theoretical Evidence for High- and Low-Spin States in Invar*, Preprint (1989).
- [69] V. L. Moruzzi, Phys. Rev. B, **41**, 6939, (1990).
- [70] M. Matsushita, T. Nishimura, S. Endo, M. Ishizuka, and F. Ono, J Phys.: Condens. Matter **14**, 10753, (2002).
- [71] M. Matsushita, S. Endo, K. Miura, F. Ono, J. Mag. Mag. Mat., **260**, 371, (2003).
- [72] M. Matsushita, S. Endo, K. Miura, F. Ono, J. Mag. Mag. Mat., **265**, 352, (2003).
- [73] S. Odin, F. Baudelet, J. P. Itié, A. Polian, S. Pizzini, A. Fontaine, Ch. Giorgetti, E. Dartyge und J. P. Kappler, J. Appl. Pyhs., **83**, 7291, (1999).
- [74] S. Odin, F. Baudelet, Ch. Giorgetti, E. Dartyge, J. P. Itié, A. Polian, J. C. Chervin, S. Pizzini, A. Fontaine, J. P. Kappler, Europhys. Lett., **47**, 378, (1999).
- [75] S. Odin, F. Baudelet, E. Dartyge, J. P. Itié, A. Polian, J. C. Chervin, J. P. Kappler, A. Fontaine und S. Pizzini, Philosophical Magazine B, **80**, 155, (2000).
- [76] J. P. Rueff, A. Shukla, A. Kaprolat, M. Krisch, M. Lorenzen, F. Sette, and R. Verbeni, Phys. Rev. B, **63**, 132409, (2001).
- [77] J. P. Rueff, M. Krisch und M. Lorenzen, High Press. Research, **22**, 53, (2002).
- [78] M. Acet, E. F. Wassermann, K. Andersen, A. Murani und O. Schärpff, Europhys. Let. **40**, 93, (1997).
- [79] M. Acet, T. Roessel, E. F. Wassermann, K. H. Andersen, J. Kulda, A. P. Murani und A. Wildes, J. Phys. Soc. Jpn., **69**, 108, (2000).
- [80] P. Entel, H. C. Herper, E. Hoffmann, G. Nepecks, E. F. Wassermann, M. Acet, V. Crisan and H. Akai, Phil. Mag. B, **80**, 141, (2000).
- [81] I. A. Abrikosov, O. Erikson, P. Söderlind, H. L. Skriver und B. Johansson, Phys. Rev. B **51**, 1058 (1995).
- [82] M. Schröter, H. Ebert, H. Akai, P. Entel, E. Hoffmann and G. G. Reddy, Phys. Rev. B **52**, 188, (1995).

- [83] V. Crisan, P. Entel, H. Ebert, H. Akai, D. D. Johnson und J. B. Staunton, Phys. Rev. B, **66**, 014416, (2002).
- [84] Y. Wang, G. M. Stocks, D. M. C. Nicholson, W. A. Shelton, V. P. Antropov und B. N. Harmon, J. Appl. Phys., **81**, 3873, (1997).
- [85] M. van Schilfgaarde, I. A. Abrikosov und B. Johansson, Nature, **400**, 46 (1999).
- [86] J. W. Lynn, N. Rosov, M. Acet und H. Bach, J. Appl. Phys., **75**, 6069, (1994)
- [87] N. Cowlam und A. R. Wildes, J. Phys.: Cond. Mat., **15**, 521, (2003).
- [88] A. R. Wildes und N. Cowlam, J. Mag. Mag. Mater., **272-276**, 536, (2004).
- [89] F. Decremps und L. Nataf, Phys. Rev. Lett., **92**, 157204, (2004).
- [90] J. Kaspar und D. R. Salahub, Phys. Rev. Lett. **47**, 54, (1981).
- [91] P. Entel, E. Hoffmann, P. Mohn, K. Schwarz and V. L. Moruzzi, Phys. Rev. B, **47**, 8706, (1993).
- [92] P. J. Brown, K-U. Neumann und K. R. A. Ziebeck, J. Phys.: Condens. Matter, **13**, 1563, (2001).
- [93] P. J. Brown, T. Chatterji, J. Kästner und K. R. A. Ziebeck, J. Phys.: Condens. Matter, **16**, 5349, (2004).
- [94] M. Schröter, Doktorarbeit, Universität Duisburg, (1992).
- [95] M. Faraday, Phil. Trans. R. Soc., **136**, 1, (1846).
- [96] J. Kerr, Phil. Mag., **3**, 321, (1876).
- [97] J. C. Chapman, Phil. Mag., **25**, 792, (1913).
- [98] A. H. Forman, Phys. Rev., **3**, 306, (1914) und Phys. Rev., **7**, 119, (1916).
- [99] J. L. Erskine und E. A. Stern, Phys. Rev. B, **12**, 5016, (1975).
- [100] G. Schütz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm und G. Materlik, Phys. Rev. Lett., **58**, 737, (1987).
- [101] C. T. Chen, F. Sette, Y. Ma und S. Modesti, Phys. Rev. B, **42**, 7262, (1990).
- [102] D. P. Siddons, M. Hart, Y. Amemiya und J. B. Hastings, Phys. Rev. Lett., **64**, 1967, (1990).
- [103] K. Mori, K. Namikawa, Y. Koyama und M. Ando, Japan J. Appl. Phys., **32**, 323, (1992).
- [104] G. Van der Laan, B. T. Thole, G. A. Sawatzky, J. P. Goedkoop, J. C. Fuggle, J. M. Esteve, R. Karnatak, J. P. Remeika und H. Dabkowska, Phys. Rev. B, **34**, 6529, (1986).

- [105] J. Stöhr und R. Nakajima, IBM J. Res. Develop. **42**, 73, (1998).
- [106] J. Stöhr, J. Magn. Mag. Mater., **200**, 470, (1999).
- [107] C. F. Hague, J.-M. Mariot, P. Strange, P. J. Durham, and B. L. Gyorffy, Phys. Rev. B, **48**, 3560 (1993).
- [108] P. M. Oppeneer, *Magneto-optical Kerr spectra*. In K. H. J. Buschow, Redakteur, Handbook of Magnetic Materials, Band 13. Elsevier, (2001).
- [109] P. Strange, J. B. Staunton und B. Gyorffy, J. Phys. C: Solid State Phys., **17**, 3355, (1984).
- [110] H. Ebert, P. Strange und B. L. Gyorffy, J. Appl. Phys. **63**, 3055, (1988).
- [111] H. Ebert, P. Strange und B. L. Gyorffy, Z. Phys. B, **73**, 77, (1988).
- [112] P. Strange, H. Ebert, J. B. Staunton und B. Gyorffy, J. Phys.:Condens. Matter, **1**, 2959, (1989).
- [113] G. Y. Guo, J. Phys. Condens. Matter **8**, L747, (1996), Phys Rev B **55**, 11619, (1997).
- [114] A. Ankudinov and J. J. Rehr, Phys. Rev. B **56**, R1712, (1997).
- [115] C. Brouder und M. Hikam, Phys. Rev B **43**, 3809, (1991).
- [116] C. Brouder, M. Alouani und K. H. Bennemann, Phys. Rev B **54**, 7334, (1996).
- [117] J. I. Igarashi und K. Hirai Phys Rev B **50**, 17820, (1994).
- [118] J. I. Igarashi und K. Hirai Phys Rev B **53**, 6442, (1996).
- [119] H. Ebert, Lecture Notes in Physics, edited by H. Ebert und G. Schütz, *Spin-Orbit-Influenced Spectroscopies of Magnetic Solids*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, **466**, 159, (1996).
- [120] J. Stöhr und Y. Wu, *New Directions in Research with Third Generation Soft X-Ray Synchrotron Radiation Sources*, A.S. Schlachter und F. J. Wuilleumier Eds., Kluwer Academic Publishers, Netherlands, S.221, (1994).
- [121] J. Stöhr, J. Elect. Spectroc. Rel. Phenom., **75**, 253, (1995).
- [122] J. Stöhr und H. König, Phys. Rev. Lett, **75**, 3748, (1995).
- [123] S. W. Lovesey und S. P. Collins, *X-Ray Scattering and Absorption by Magnetic Materials*, edited by J. Chikawa, J. R. Helliwel und S. W. Lovesey (Clarendon Press, Oxford, (1996)) **1**, Chap. 4. S. 120.
- [124] H. Ebert, J. Stöhr, S. S. P. Parkin, M. Samant und A. Nilson, Phys. Rev. B, **53**, 16067, (1996).
- [125] U. Fano, Phys. Rev., **178**, 131, (1969) und **184**, 250, (1969).

- [126] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette und G. van der Laan, Phys. Rev. Lett. **68**, 1943, (1993).
- [127] P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli und X. Wang, Phys. Rev. Lett., **68**, 694, (1993).
- [128] C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H.-J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin und F. Sette, Phys. Rev. Lett., **75**, 152, (1995).
- [129] G. van der Laan, J. Synch. Rad. **6**, 694, (1999).
- [130] A. Ankudinov and J. J. Rehr, Phys. Rev. B, **51**, 1282, (1995).
- [131] R. Wu, A.J. Freeman, Phys. Rev. Lett., **73**, 1994, (1994).
- [132] A. Westgreen und G. Phragmen, Z. pyhs. Chem., **102**, 1, (1922).
- [133] F. Wever, Mitt. K.-Wilh.-Inst. Eisenforsch., **4**, 67, (1922).
- [134] H. Lipson und N. J. Petch, J. Iron Steel Inst., **142**, 95, (1940).
- [135] W. Hume-Rothery, G. V. Raynor, A. T. Little, J. Iron Steel Inst. **145**, 143, (1942).
- [136] N. I. Petsch, J. Iron Steel Inst., **149**, 143, (1944).
- [137] K. H. Jack, Proc. Roy. Soc. (London), **A195**, 56, (1948).
- [138] F. H. Herbstein und J. Smuts, Acta Cryst, **17**, 1331, (1964).
- [139] E. J. Fasiska und G. A. Jeffrey, Acta Cryst, **19**, 463, (1965).
- [140] H. Stuart und N. Ridley, J. Iron Steel Inst., **204**, 711, (1966).
- [141] H. L. Yakel, Int. Met. Rev., **30**, 17, (1985).
- [142] A. H. Cottrell, Mater. Sci. Technol., **9**, 277, (1993).
- [143] H. P. Scott, Q. Williams und E. Knittle, Geophys. Res. Lett., **28**, 1875, (2001).
- [144] W. Jellinghaus, Arch. Eisenhüttenwes., **37**, 181, (1966).
- [145] G. P. Huffman, P. R. Errington und R. M. Fisher, Phys. Stat. Sol. **22**, 473, (1967).
- [146] D. H. Jack und K. H. Jack, Mater.Sci. Eng. **11**, 1, (1973).
- [147] B. Kniep, A. Constantinescu, D. Niemeier, and K. D. Becker, Z. Anorg. Allg. Chem., **629**, 1795, (2003).
- [148] T. Shinjo, F. Itoh, H. Takai, Y. Nakamura und N. Shikazono, J. Pyhs. Soc. Jpn. **19**, 1252, (1964).
- [149] H. Bernas, I. A. Campbell, R. Frucharft, J. Phys. Chem. Solids, **28**, 17, (1967).
- [150] I. N. Shabanova und V. A. Trapeznikov, JETP Lett. **18**, 339, (1973).

- [151] I. N. Shabanova und V. A. Trapeznikov, J. Elect. Spec. Rel. Phenom. **6**, 297, (1975).
- [152] X. Q. Zhao, Y. Liang, Z. Q. Hu und B. X. Liu, J. Appl. Phys., **80**, 5857, (1996).
- [153] T. Shigematsu, J. Phys. Soc. Jpn., **39**, 915, (1975).
- [154] T. Hülser Diplomarbeit, Universität Duisburg, (2000).
- [155] B. Xiang-Xin, B. Ganguly, J. Mater. Research, **8**, 1666, (1993).
- [156] C. A. Grimes, J. L. Horn, G. G. Busch, J. L. Allen, P. C. Eklund, IEE Trans. Mag. **33**, 3736, (1997).
- [157] C. A. Grimes, D. Qian, E. C. Dickey, J. L. Allen, P. C. Eklund, J. Appl. Phys., **87**, 5642, (2000).
- [158] R. Letoullec, J. P. Pinceaux, P. Loubegre, High Pressure Research, **1**, 77, (1988).
- [159] H. K. Mao, P. M. Bell, J. W. Shaner, D. J. Steinberg, J. Appl. Pyhsics, **49**, 3276, (1978).
- [160] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, J. Appl. Phys., **44**, 5377, (1973).
- [161] O. Mathon, F. Baudelet, J. P. Itié, S. Pasternak, A. Polian und S. Pascerelli, J. Synchr. Rad., **11**, 423, (2004).
- [162] <http://www.esrf.fr/UsersAndScience/Experiments/XASMS/ID24/>
- [163] P. Kirkpatrick, A.V. Baez, J. Opt. Soc. Am., **38**, 766, (1948).
- [164] C. Giles, C. Malgrange, J. Goulon, F. de Bergevin, C. Vettier, E. Dartyge, A. Fontaine und S. Pizzini, Nucl. Instrum. Methods., **A349**, 622, (1994).
- [165] N. Fujii, R. Zach, T. Kanomata, H. Nishihara, F. Ono, M. Ishizuka, S. Endoo, J. All. Comp. **345**, 59, (2002).
- [166] T. J. B. Holland und S. A. T. Redfern, Mineralogical Magazine, **61**, 65, (1997).
- [167] C. Boudias und D. Monceau, Carine Crystallography 3.1 *The crystallographic software for research and teaching*, (1998).
- [168] A. Polian (unpublished)
- [169] L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, I. A. Abrikosov, M. Vennström, F. Westman, S. Carlson, M. van Schilfgaarde und B. Johansson, Phys. Rev. Lett., **86**, 4851, (2001).
- [170] G. Oomi und N. Mori, J. Phys. Soc. Japan, **50**, 2917, (1981).
- [171] B. J. Wood, Earth Planet. Sci. Lett., **117**, 593, (1993).

- [172] J. Li, H. K. Mao, Y. Fei, E. Gregoryanz, M. Erements und C. S. Zha, Phys. Chem. Miner., **29**, 166, (2002).
- [173] S. P. Dodd, G. A. Saunders, M. Cankurtaran, B. Jameas und M. Acet, Phys. Stat. Sol. (A), **198**, 272, (2003).
- [174] S. Chikazumi, *Physics of Ferromagnetism*, Oxford University Press, (1997).
- [175] L. Vočadlo, J. Brodholt, D. P. Dobson, K. S. Knight, W. G. Marshall, G. D. Price und I. G. Wood, Earth Planet. Sci. Lett., **203**, 567, (2002).
- [176] J. Lin, V. V. Struzhkin, H. Mao, R. J. Hemley, P. Chow, M. Y. Hu und J. Li, Phys. Rev. B, **70**, 212405 (2004).
- [177] I. A. Abrikosov und H. L. Skriver, Phys. Rev. B, **47**, 16532, (1993).
- [178] A. V. Ruban und H. L. Skriver, Comput. Mater. Sci., **15**, 119, (1999).
- [179] S. Khmelevskiy, A. V. Ruban und P. Mohn, J. Phys.: Condens. Matter, **17**, 7345, (2005).
- [180] H. Akai und P. H. Dederichs, Phys. Rev. B, **47**, 8739, (1993).
- [181] D. D. Johnson und W. A. Shelton, in *The Invar Effect: A Centennial Symposium*, herausgegeben von J. Wittenauer (TMS Society, Warrendale, Pen. USA), p. 63, (1997).
- [182] S. Khmelevskiy und P. Mohn, Phys. Rev. B, **68**, 214412, (2003).
- [183] S. Khmelevskiy, I. Turek, und P. Mohn, Phys. Rev. Lett. **91**, 037201-1, (2003).
- [184] S. Khmelevskiy und P. Mohn, Phys. Rev. B, **69**, 140404, (2004).
- [185] S. Khmelevskiy und P. Mohn, Phys. Rev. B **71**, 144423, (2005).
- [186] M. E. Gruner, Doktorarbeit, *Monte-Carlo-Simulationen von Magnetovolumeneffekten in Festkörpern und Nanopartikeln*, Universität Duisburg-Essen, (2003).
- [187] OL. Anderson, *Equations of state of solids for geophysics and ceramic science*, Oxford University Press, Oxford, (1995).
- [188] R.J. Angel, *Equations of state*, In Hazen RM (Ed), Comparative Crystal Chemistry, MSA Reviews in Mineralogy 39, (2000).
- [189] F. D. Murnaghan, Am. J. Math, **49**, 235, (1937).
- [190] F. Birch, Phys Rev **71**, 809, (1947).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich den folgenden Personen danken, die an der Entstehung und zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beteiligt waren.

Bei Herrn Prof. Dr. E.F. Wassermann möchte ich mich für die interessante Themenstellung und die Förderung der Arbeit herzlich bedanken.

Herrn Prof. Dr. M. Farle danke ich für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe.

Herrn Prof. Dr. M. Acet gilt ein besonderer Dank. Seine ständige Diskussionsbereitschaft sowie seine Erfahrung und Ideen haben wesentlich zum Fortgang dieser Arbeit beigetragen. Desweiteren danke ich ihm für seine Unterstützung und Freundschaft während der langen Tage und Nächte an den Forschungseinrichtungen ESRF und LURE.

Ebenso bedanken möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. G. Dumpich und Herrn Dr. J. Kästner, die das Manuskript der vorliegenden Arbeit korrigiert und mit kritischen Anmerkungen versehen haben.

Ein Teil der Experimente sind im Rahmen internationaler Zusammenarbeiten durchgeführt worden. Herrn Dr. J.P. Itié, Herrn Dr. F. Baudellet, Herrn Dr. O. Mathon, Frau Dr. S. Pascarelli und Herrn Dr. P. Munsch danke ich für die gute Zusammenarbeit an den Synchrotroneinrichtungen ESRF und LURE. Für die Durchführung der AC-Suszeptibilitätsmessungen unter Druck möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. F. Ono von der Universität Okayama in Japan bedanken.

Ein besonderer Dank gilt meinem *anti*-Kollegen und Freund T. Krenke. Er stand mir in der schwierigsten Zeit immer hilfreich zur Seite und war immer für ausführliche Diskussionen aufgeschlossen. Ferner habe ich es ihm zu verdanken, dass ich während der Frühjahrstagung in Regensburg mein allererstes Bier getrunken habe. Ferner möchte ich auch Herrn B. Stahlmecke, T. Kebe und Herrn M. Vennemann für die angenehme Arbeitsatmosphäre danken.

Herrn Dipl. Ing. H. Zähres danke ich für seine ständige Hilfsbereitschaft bei allen technischen Fragestellungen. Dank gilt auch Herrn D. Schädel für die zahlreich durchgeführten Werkstattarbeiten. Allen anderen derzeitigen Mitgliedern der Arbeitsgruppe aber auch vielen Ehemaligen, deren Namen hier nicht erwähnt wurden, möchte ich ganz herzlich für Ihre Zusammenarbeit und die angenehme Labor- und Arbeitsatmosphäre danken.

Für das Korrekturlesen dieser Arbeit möchte ich ganz herzlich Frau K. Recker danken.

Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mir das Studium ermöglicht haben. Vor allen danke ich meiner geliebten Frau Ebru dafür, daß sie für mich den grossen Schritt gemacht hat und mich nach Deutschland begleitet hat. In all den Jahren hat sie meine abend- und wochenendlichen Ausflüge ins Institut mit Fassung und Geduld getragen, wenngleich es ihr manchmal nicht einfach fiel.

Die Arbeit wurde im Rahmen des Sonderforschungsbereiches SFB 445 durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) gefördert.

Tabellarischer Lebenslauf

Name:	Eyüp Duman	
Geburtsdatum/-ort:	20.02.1976 in Ankara	
Staatsangehörigkeit:	Türkisch	
Familienstand:	verheiratet	
Eltern:	Özdemir Duman Zahide Duman	
Schulbildung:	1982-1987	Grundschule in Ankara
	1987-1990	Allgemeinbildende Mittelschule in Ankara
	1991-1993	Gymnasium in Ankara
Hochschulbildung:	Oktober 1993	Beginn des Physikstudiums an der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität in Ankara
	Juni 1997	Vordiplom in Physik, Ankara
	1997-1999	Anfertigung der Diplomarbeit im Fachbereich Physik Thema der Diplomarbeit: <i>Die Untersuchung der Kristallstruktur und magnetischer Eigenschaften von [Cu₂L] (L=N 2 Hydrocsi 4 Methylfenyl 4 oxo 2 Pentalketamine)</i>
	Juni 2000 - Sep.2000	Sprachkurs im Goethe-Institut Mannheim
	Juni.2000 - Juli 2001	DAAD Forshungs-Stipendium an der Gerhard-Mercator-Universität Thema : <i>Magnetische Eigenschaften der Seltenerden Übergangsmetallen-Siliziden und Germaniden</i>
	Seit 08.2001	Promotion an der Gerhard- Mercator-Universität bzw. der Universität Duisburg-Essen, Standort Duisburg Wiss. Ang. des SFB 445

Liste der Veröffentlichungen

Folgende Arbeiten wurden im Einvernehmen mit Herrn Prof. Dr. E. F. Wassermann bereits veröffentlicht bzw. zur Veröffentlichung eingereicht:

1. *Large spontaneous magnetostrictive softening below the Curie temperature of Fe_3C Invar particles*, E. Duman, M. Acet, T. Hülser, E. F. Wassermann, B. Rellinghaus, J. P. Itié and P. Munsch, *J. Appl. Phys.* **96**, 5668-5672, 2004.
2. *Magnetic instabilities in Fe_3C (cementite) particles observed with Fe K-edge x-ray circular dichroism under pressure*, E. Duman, M. Acet, J. P. Itié, F. Baudellet, O. Mathon, S. Pascarelli, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 75504, 2005.

Weitere Veröffentlichungen, die während meiner Tätigkeit im Labor für experimentelle Tieftemperaturphysik entstanden sind und nicht im direkten Zusammenhang mit der vorgelegten Dissertation stehen:

1. *Magnetic interactions in $\text{Pr}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2\text{Ge}_2$* , E. Duman, M. Acet, Y. Elerman, A. Elmali and E. F. Wassermann, *J. Magn. Magn. Mater.*, **238**, 11-21, 2002.
2. *Magnetic phase transition in $\text{PrMn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Ge}_2$* , I. Dincer, Y. Elerman, A. Elmali, H. Ehrenberg, H. Fuess, E. Duman, M. Acet, *J. Magn. Magn. Mater.*, **248**, 268-275, 2002.
3. *Coexisting ferro- and antiferromagnetism in Ni_2MnAl Heusler alloys*, M. Acet, E. Duman, E. F. Wassermann, L. Mañosa and Antoni Planes, *J. Appl. Phys.*, **92**, 3867-3871, 2002.
4. *Mössbauer Effect Study of the Fe Spin Structure in Exchange-Bias and Exchange-Spring System*, W. Keune, V. E. Kuncser, M. Doi, M. Askin, H. Spies, B. Sahoo, E. Duman, M. Acet, J.S. Jiang and S.D. Bader, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **35**, 2352-2358, 2002.
5. *Magnetic transitions in $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Mn}_2\text{Ge}_2$* , Y. Elerman, S. Kervan, E. Duman, M. Acet, *J. Magn. Magn. Mater.*, **251**, 251-259, 2002.
6. *Magnetic properties and martensitic transition in annealed $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Al}_{20}$* , L. Mañosa, A. Planes, M. Acet, E. Duman, E. F. Wassermann, *J. Appl. Phys.*, **93**, 8498-8500, 2003.
7. *Disorder-induced critical phenomena in magnetically glassy Cu-Al-Mn alloys*, J. Marcos, E. Vives, L. Manosa, M. Acet, E. Duman, M. Morin, V. Novak, A. Planes, *Phys. Rev. B*, **67**, 224406, 2003.
8. *Magnetic properties of $\text{Pr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Mn}_2\text{Ge}_2$* , Y. Elerman, I. Dincer, A. Elmali, H. Ehrenberg, H. Fuess, E. Duman, M. Acet, *J. Physics : Condensed Matter*, **16**, 405-414, 2004.

9. *Magnetic interactions and spin configuration in FeRh and Fe/FeRh systems*, V. Kuncser , W. Keune , B. Sahoo , E. Duman , M. Acet , F. Radu , M. Valeanu , O. Crisan and G. Filoti, *J. Magn. Magn. Mater.*, **272-276**, 348-350, 2004.
10. *Universal behavior of magnetic-phase transitions in the Mn sublattice of $La_xR_{1-x}Mn_2Si_2$ (R : rare earth) compounds*, E. Duman, M. Acet, I. Dincer, Y. Elerman, A. Elmali, *J. Magn. Magn. Mater.*, **272-276**, 529-530, 2004.
11. *Magnetic shape memory in Ni-Mn-Ga and Ni-Mn-Al*, L. Mañosa, A. Planes, M. Acet, E. Duman, E. F. Wassermann, *J. Magn. Magn. Mater.*, **272-276**, 2090-2092, 2004.
12. *Criticality in Cu-Al-Mn hysteresis loops*, J. Marcos, E. Vives, L. Mañosa, A. Planes, E. Duman, M. Acet, *J. Magn. Magn. Mater.*, **272-276**, E515-E516, 2004.
13. *Thermal variation of magnetotransport properties of Co/Cu magnetic multilayers*, T. Sakai, G. Oomi, E. Duman, M. Acet, K. Saito, K. Takanashi, *J. Magn. Magn. Mater.*, **272-276**, E929-E930, 2004.
14. *Ferrimagnetism in $Dy(Mn_{1-x}Co_x)_6Sn_6$* , E. Sagiroglu, E. Duman, Y. Elerman, M. Acet, *J. Magn. Magn. Mater.*, **284**, 120-127, 2004.
15. *Magnetic study of intermetallic $Ce_xTb_{1-x}Mn_2Ge_2$ ($0 \leq x \leq 1$) compounds*, O. Cakir, I. Dincer, A. Elmali, E. Duman, Y. Elerman, *J. Magn. Magn. Mater.*, **295**, 235-240, 2005.
16. *Magnetic characteristics of $ErCo_{10}Mo_{2-x}V_x$ family of compounds*, A. Elmali, A. Yücel, E. Duman, Y. Elerman, *J. Alloys and Comp.*, **402**, 1, 2005.
17. *Investigation of magnetic ordering in $ErCo_{10}Mo_{2-x}Si_x$ compounds*, A. Elmali, A. Yücel, E. Duman, Z. Özdemir, Y. Elerman, *J. Alloys and Comp.*, **402**, 25, 2005.
18. *FePt nanocrystals embedded in methylmethacrylate polymers*, V. Salgueiriño-Maceira, M. A. Correa-Duarte, E. Duman and M. Farle, *J. Magn. Magn. Mater.*, (zur Veröffentlichung akzeptiert).
19. *Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni-Mn-Sn alloys*, T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, *Nature Materials*, **4**, 450, 2005.

Hiermit erkläre ich, dass ich die Dissertation selbstständig verfasst, keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt und wörtlich übernommene Ausführungen in der Arbeit gekennzeichnet habe.

Duisburg, 06.Februar.2006

(Eyüp Duman)